

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDGAR WINTER JÚNIOR

ZEÓLITA MODIFICADA COM  $\beta$ -CICLODEXTRINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO  
E UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE, PARA A REMEDIAÇÃO DE  
CONTAMINANTES E DISRUPTORES ENDÓCRINOS



CURITIBA

AGOSTO 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDGAR WINTER JÚNIOR

ZEÓLITA MODIFICADA COM  $\beta$ -CICLODEXTRINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO  
E UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE, PARA A REMEDIAÇÃO DE  
CONTAMINANTES E DISRUPTORES ENDÓCRINOS

Tese apresentada para requisito à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Lucia Ramalho Mercê.

CURITIBA  
AGOSTO 2015

---

W784z

Winter Júnior, Edgar

Zeólita modificada com  $\beta$ -ciclodextrina : síntese, caracterização e utilização como adsorvente, para a remediação de contaminantes e disruptores endócrinos/ Edgar Winter Júnior. – Curitiba, 2015.

171 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.

Orientador: Ana Lucia Ramalho Mercê .

Bibliografia: p. 126-141.

1. Zeólitos. 2. Cinzas de carvão. 3. Ciclodextrinas. 4 Disruptores endócrinos. 5. Metais pesados - Aspectos ambientais. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mercê, Ana Lucia Ramalho. III. Título.

CDD: 628.166

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais  
Setor de Tecnologia

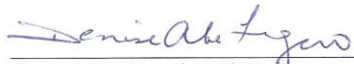
**RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

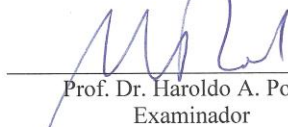
Aos vinte e um dias do mês de agosto de 2015, no Auditório da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a septuagésima sexta defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Ana Lucia Ramalho Mercê (UFPR), Haroldo A. Ponte (UFPR), Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), André Nagalli (UTFPR), Denise Alves Fungaro (IPEN/CNEM). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **EDGAR WINTER JUNIOR** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“ZEÓLITA MODIFICADA COM B-CICLODEXTRINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE, PARA A REMEDIAÇÃO DE CONTAMINANTES E DISRUPTORES ENDÓCRINOS”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).


Curitiba, 21 de agosto de 2015.


  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Lucia Ramalho Mercê  
Orientadora

  
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Denise Alves Fungaro  
Examinador

  
Prof. Dr. Haroldo A. Ponte  
Examinador

  
Prof. Dr. André Nagalli  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. d'Oliveira  
Coordenadora do PIPE



Dedico este trabalho aos meus pais Edgar e Neumar, pelo exemplo, incentivo ao estudo e apoio incondicional, à minha filha Natália, pelo carinho, à família e aos amigos sempre presentes.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, nosso grande arquiteto do universo.

À minha brilhante orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Lucia Ramalho Mercê, pelos ensinamentos, orientação, respeito, amizade, paciência, pelo carinho e consideração que tem por todos os seus alunos e pessoas à sua volta. Muito obrigado, por tudo.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Denise Alves Fungaro, pelo apoio, ensinamentos, amizade e pela honra por aceitar fazer parte da banca e e equipe Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN–CNEN/SP.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Aurora López-Delgado, pelos ensinamentos e à sua equipe, do Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM, Espanha, em especial, Dr<sup>a</sup> Olga, Dr<sup>a</sup> Isabel e Ruth.

À UFPR e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, pela oportunidade.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

Ao Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto e à maravilhosa equipe do LCAUT, em especial, Franciane, Mitsuka, Ivânia, Cris e Patrícia.

Ao Prof. Dr. Ney Pereira Matozzo Filho e maravilhosa equipe do Centro de Microscopia Eletrônica, em especial aos técnicos, Luiz Antônio, Rosângela, Deonir, Luis Gustavo e Regina.

Ao amigo e Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pelo incentivo.

À Cristina Mara Guolo, por toda ajuda e apoio. Muito obrigado por tudo.

Ao Eriel Forville, pelo apoio e amizade.

Aos Funcionários da UFPR, em especial, Edson (PIPE), aos técnicos Ângelo (DTG/DSC), Rubens (Lab. Q. Qualitativa), Rogério e Celso (Lab. Q. Quantitativa), e ao Diel (Dep.Química), pelo apoio.

À Thieme, Jéssica e Daiane, por todo o apoio no LEQ. Muito Obrigado.

À paróquia São Pio X, Pe. Adão, ministros e amigos, em especial Paulo e Margarethe, pelo apoio e incentivo.

Aos meus Pais, Edgar e Neumar, irmãos Luís, Neusa e Teresa, cunhada Célia, sobrinhos e cunhado Abrão, pelo carinho e incentivo. À Josiane, Natália, Vitor, Ricardo, Verônica e Alícia, pela paciência, apoio e carinho. Muito obrigado por tudo.

Agradeço a todos que me auxiliaram para conclusão desse trabalho.

“O mais importante de tudo é nunca deixar de se perguntar. A curiosidade tem sua própria razão de existir.” (Albert Einstein)

## RESUMO

Vários contaminantes inorgânicos e orgânicos foram estudados ao longo dos anos. Autores comprovaram o efeito cumulativo nos organismos e na natureza de alguns deles, exemplos tanto inorgânicos, cádmio, chumbo, zinco, quanto orgânicos, Fenotiazina e Bisfenol A. Neste trabalho foi utilizado um novo compósito, de baixo custo como material adsorvente, capaz de adsorver tanto contaminantes inorgânicos (Cd, Pb e Zn) como orgânicos (Bisfenol A - BPA e Fenotiazina). Os compósitos preparados foram comparados com os materiais de partida e caracterizados, avaliando-se inclusive a estrutura e porosidade dos mesmos. Os estudos dos comportamentos desses materiais na adsorção e remediação foram feitos a diferentes condições inclusive de pH, diferentes concentrações, e em matrizes de água bidestilada e em amostra de água de rio natural. Foram estudados os íons metálicos, cádmio (II), chumbo (II) e zinco (II) em concentrações diferentes, em água bidestilada, e água natural de rio. As soluções, em água bidestilada, foram contaminadas com Cd (8, 20, 50 ppm e 220 g/L), Pb (8, 20 e 50 ppm) e Zn (50, 100 e 200 ppm), e em água natural de rio foram contaminadas com Cd (50 ppm), Pb (50 ppm) e Zn (50 ppm). Os resultados das remediações após análise de concentração por Espectroscopia de Absorção Atômica mostraram que a redução de cádmio remediado, por batelada, por um dos compósitos de zeólita alcançou, em água destilada, até 99,9%; a redução de chumbo e de zinco alcançou até 99,8%; com os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , de forma conjunta presentes em água bidestilada, os resultados mostraram redução de até 99,5%, 98,6%, e 98,2%, respectivamente, e em amostra artificialmente contaminada de água do rio Iguaçu, alcançou até 98,7%, 89,4%, e 91,2%, respectivamente, para os mesmos metais. Resultados de ensaios por MEV e EDS/EDS-MAPA comprovaram a complexação dos íons metálicos com a zeólita ZFA. Foram avaliados também, os contaminantes orgânicos Bisfenol A, Fenotiazina, e o comportamento de adsorção dos materiais zeolíticos, em água bidestilada e água do rio Iguaçu. As soluções, em água bidestilada e água natural de rio, foram contaminadas com 60 ppm de Bisfenol A e 60 ppm de Fenotiazina. A redução para o Bisfenol A e Fenotiazina somente ocorreu quando a remediação se deu com o compósito, alcançando 12,8% e 98,1%, respectivamente, em amostra contaminada artificialmente de água do rio Iguaçu. O estudo das extrações, mostrou que não houve uma variação significativa quanto ao pH. A única influência físico-química de influência na extração foi a concentração. Mesmo assim houve variação de análise de concentração apenas para os metais, em água bidestilada. Nos demais ensaios, em água natural de rio, e nos contaminantes orgânicos, não houve um estudo de variação de concentração (foram feitos na mesma concentração). Os resultados desta tese comprovaram a viabilidade da síntese de formação do novo compósito, CDZFA-1. Os resultados comprovaram a eficácia do novo compósito (CDZFA-1) tanto na remediação de contaminantes inorgânicos (metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) quanto de contaminantes orgânicos (Bisfenol A e Fenotiazina) em amostras aquosas, tanto de laboratório quanto em água natural de rio.

Palavras-chave: zeólitas, cinzas de carvão, ciclodextrina, filmes poliméricos, cádmio, chumbo, zinco, Fenotiazina, Bisfenol A.

## ABSTRACT

Various inorganic and organic contaminants were studied over the years. Authors proved the cumulative effect on the organisms and the chemical nature of some of them, both inorganic examples, cadmium, lead, zinc, and organic, such as Phenothiazine and Bisphenol A. In this work it was used a low cost new composite material capable of adsorbing both inorganic (Cd, Pb and Zn) and organic (Bisphenol A - BPA and phenothiazine) contaminants. The previously synthesized composites were compared with the starting materials and characterized, including the evaluation on their structure and porosity. Studies on the behavior of such materials included the adsorption and remediation at different conditions including pH, different concentrations, and medium, bidistilled water matrix and natural river water samples with cadmium (II) lead (II) and zinc (II). The solutions in ultrapure water water, were contaminated with Cd (8, 20, 50 ppm and 220 g / L), Pb (8. 20 and 50 ppm) and Zn (50, 100 and 200 ppm), and natural water river were contaminated with Cd (50 ppm), Pb (50 ppm) and Zn (50 ppm). The results of the remediation tests were quantified by Atomic Absorption Spectroscopy and showed cadmium reduction in the presence of the zeolite composites, in distilled water, up to 99.9%. The reduction of lead and zinc reached up to 99.8%. Solutions containing all metal ions together,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions, in ultrapure water reached up to reductions of 99.5%, 98.6% and 98.2%, respectively, and in artificially contaminated samples of the Iguaçu river water reached up to 98.7%, 89.4% and 91.2%, respectively, for the same metals. The samples assayed by SEM and EDS / EDS-MAP showed results that confirmed the complexation of metal ions with the ZFA zeolite. The remediation of organic contaminants, Bisphenol A and phenothiazine were also studied, using the zeolite materials in both double-distilled water and natural water from the Iguaçu River. The solutions in ultrapure water and natural water river were contaminated with 60 ppm of BPA and 60 ppm of phenothiazine. The reduction of bisphenol A and Phenothiazine only occurred when the remediation was performed with the synthesized composite, reaching up to 12.8% and 98.1%, respectively, in an artificially contaminated sample of the Iguaçu River water. The study of the extraction showed that there was no significant variation in the pH. The only physical and chemical influence of influence in the extraction was concentration. Nevertheless, there was variation in the concentration analysis only to metals in bidistilled water. In the other trials in natural river water, and organic contaminants, there was a concentration ranging study (were made at the same concentration). The results of this work confirmed the formation of a new zeolite composite (CDZFA-1) proving the effectiveness of the new composite (CDZFA-1) in the remediation of inorganic contaminants (metals  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) and organic contaminants (Bisphenol A and Phenothiazine) in both laboratory and natural river water samples.

**Keywords:** Zeolites, coal fly ash, cyclodextrin, polymer films, cadmium, lead, zinc, phenothiazine, Bisphenol A.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) estrutura química da $\beta$ -CD (b) estrutura toroidal da $\gamma$ CD. (c) comparação entre, $\alpha$ CD, $\beta$ CD e $\gamma$ CD (WINTER <i>et al.</i> , 2013).	28
Figura 2. Curva de especiação do Cd(II), em água pura, com concentração de 100 ppm de $\text{Cd}^{2+}$ , em função do pH, a 25°C (FORD <i>et al.</i> , 2007).	44
Figura 3. (a) Especiação do íon $\text{Pb}^{2+}$ , 100 ppm, em água pura a 25 °C, em relação ao pH (b) distribuição de espécies do íon $\text{Pb}^{2+}$ em contato com outros ânions, 100 ppm (FORD, 2007).	45
Figura 4. Especiação do íon $\text{Zn}^{2+}$ , 100 ppm, em água pura a 25 °C, relativa ao pH (LENZI <i>et al.</i> , 2011).	46
Figura 5. Diagrama de Pourbaix, equilíbrio potencial-pH a 25 °C, para os sistemas (a) cádmio-água (b) Zinco – água e (c) chumbo – água (POURBAIX, 1963).	47
Figura 6. Processo de coleta da água do rio Iguaçu: (a) vista da margem e local onde foi feita a coleta (b) retirada do balde (c) passagem da água para o recipiente plástico.	58
Figura 7. Efeitos do pH sobre a adsorção de 220 g/L de íons $\text{Cd}^{2+}$ em ZFA e em CDZFA-1.	70
Figura 8. Comparação de espectros de FTIR entre (a) ZFA e CDZFA-1, (b) ZFA e CDZFA-1 e CDZFA-7.	74
Figura 9. Comparação de espectros FTIR de (a) ZFA + $\text{Cd}^{2+}$ (220 g/L) pH 4-10, (b) comparação entre BCD, CDZFA-1 e CDZFA-1 + $\text{Cd}^{2+}$ (220 g/L), pH 4-10.	75
Figura 10. Micrografias MEV (15,0 k x 3.00k) para amostras não metalizadas usando elétrons secundários de (a) BCD pura, (b) $\text{Cd}^{2+}$ 50 ppm - pH 4, (b) $\text{Cd}^{2+}$ 50 ppm, pH 7, (c) $\text{Cd}^{2+}$ 50 ppm - pH 10.	77
Figura 11. Micrografias por MEV, não metalizadas (15,0 kV x 3.00k), utilizando elétrons secundários para a zeólita ZFA (a) pura; (b) após a remediação de $\text{Cd}^{2+}$ , 220 g/L, pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10, e após a remediação de uma solução a 50 ppm de $\text{Cd}^{2+}$ em: (e) pH 4, (f) pH 7, (g) pH 10.	78
Figura 12. Micrografias por MEV, não metalizadas (15.0 kV x 3.00k): (a) pura CDZFA-1, (a1) pura CDZFA-7. Depois da remediação de CDZFA-1 da solução de 220 g/L $\text{Cd}^{2+}$ a pH: (b) pH 4, (c) pH 7 e (d) pH 10. Da CDZFA-1 depois da remediação de solução $\text{Cd}^{2+}$ a 50 ppm a (e) pH 4, (f) pH 7 and (g) pH 10.	80
Figura 13. Micrografias por MEV de amostras metalizadas (25 kV x 20.00k) para (a) BCD pura, e BCD depois da remediação de solução de $\text{Cd}^{2+}$ de 50 ppm a (b) pH 4, (c) pH 7 e (d) pH 10.	81
Figura 14. Micrografias por MEV metalizadas com ouro, (25 kV x 20.0k) da zeólita ZFA (a) pura e ZFA após a remediação com solução de 220 g/L de $\text{Cd}^{2+}$ a (b) pH 4, c) pH 7 e (d) pH 10. ZFA depois da remediação de solução de 50 ppm de $\text{Cd}^{2+}$ (e) pH 4, (f) pH 7 e (g) pH 10.	82
Figura 15. Micrografias por MEV metalizadas com ouro (25 kV x 20.0k) da zeólita (a) CDZFA-1 pura e para CDZFA-7 pura (a1). E CDZFA-1 depois da remediação de solução de 220 g/L de $\text{Cd}^{2+}$ em (b) pH 4, (c) pH 7 and (d) pH 10. E o compósito CDZFA-1, 50 ppm $\text{Cd}^{2+}$ em (e) pH 4, (f) pH 7 e (g) pH 10.	83
Figura 16. Espectro por EDS para BCD pura	84
Figura 17(a). MEV-EDX da zeólita ZFA após a remediação de $\text{Cd}^{2+}$ , 220 g/L a partir de solução em água bidestilada em pH 10. Si: Verde, Al: Vermelho, Cd: Azul.	85
Figura 17(b). MEV-EDX da zeólita CDZFA-1 após a remediação de $\text{Cd}^{2+}$ , 220 g/L a partir de solução em água bidestilada em pH 10. Si: Verde, Al: Vermelho, Cd: Azul.	85
Figura 18. Diagrama de adsorção/dessorção para (a) ZFA e (b) CDZFA	86
Figura 19. Difratoograma por DRX de cinzas de carvão: *, Mullita; +, Quartzo; x, magnetita; -, hematita	87
Figura 20. Difratoograma RDX padrão para (a) ZFA, e (b) CDZFA-1: P1, zeólita Na-P1; *, Mullita; +, Quartzo.	88
Figura 21. Curvas referentes a termografia diferencial para a ZFA e CDZFA	89
Figura 22. (a) termografia por DSC da zeólita ZFA complexada com $\text{Cd}^{2+}$ e do compósito CDZFA-1 complexada com $\text{Cd}^{2+}$ a pH 7, (b) termografia TG da zeólita ZFA complexada com $\text{Cd}^{2+}$ e do compósito CDZFA-1 complexado com $\text{Cd}^{2+}$ a pH 7.	91
Figura 23 (a). Micrografia não metalizada por MEV da zeólita ZFA após a complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH 7, aumento de 3000 vezes, 15,0 kV.	106
Figura 23(b). Espectros EDS da Zeólita ZFA em água de rio, após complexação de $\text{Cd}^{2+}$ , pH 7, 3000 X, 15 kV, 70 s, 34,8°.	106
Figura 23(c). Micrografia não metalizada MEV do compósito CDZFA-1 após complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15 kV.	107



Figura 23(d). Espectros EDS do compósito CDZFA-1 após complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH 7, 3 kx, 15 kV, 70 s, 34,7°. .....	107
Figura 24. Micrografias MEV, metalizada com ouro, das zeólitas após a complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 20 kx, 25,0 kV: (a) ZFA (b) compósito CDZFA-1.....	109
Figura 25. Micrografias por MEV do material zeolítico após a complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , em água bidestilada, 3 kx, 15,0 kV, MEV não metalizado: (a) compósito CDZFA-1, pH 4; (b) compósito CDZFA-1, pH 7; (c) compósito CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f) Zeólita ZFA, pH 10.....	110
Figura 26. Micrografias do material zeolítico após a complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , em água do Rio Iguaçu, 3 kx, 15,0 kV, MEV não metalizado: (a) compósito CDZFA-1, pH 4; (b) compósito CDZFA-1, pH 7; (c) compósito CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f) zeólita ZFA, pH 10. ....	112
Figura 27. Micrografias por MEV metalizadas para zeólitas, após a complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , em água bidestilada, 20 kx, 25,0 kV: (a) compósito CDZFA-1, pH 4; (b) compósito CDZFA-1, pH 7; (c) compósito CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f) zeólita ZFA, pH 10. ....	113
Figura 28. Micrografias por MEV metalizada para zeólitas, após a complexação com $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , em água do rio Iguaçu, 20 kx, 25,0 kV: (a) compósito CDZFA-1, pH 4; (b) compósito CDZFA-1, pH 7; (c) compósito CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f)zeólita ZFA, pH 10.....	114
Figura 29 (a). Espectros por EDS/mapas do compósito CDZFA-1 após a remediação dos íons $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , pH 10 – 50 ppm, em água bidestilada.....	115
Figura 29 (b). Espectros por EDS/mapas do compósito CDZFA-1 após a remediação dos íons $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$ , pH 10 – 50 ppm em água do Rio Iguaçu.....	116
Figura 30. Soluções de Bisfenol A e fenotiazina preparadas com concentração de 200 ppm: (a) após dois dias, com proteção a radiação UV para a fenotiazina; (b) após 2 dias sem proteção a radiação UV para a fenotiazina. ....	119
Figura 31. Curva de calibração para o Bisfenol e fenotiazina. (Cromatógrafo Agilent 110, software Chemistation A.09.10.) .....	120

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais dados sobre as Cd's .....	27
<b>Tabela 2.</b> Avaliação do tempo ótimo de complexação, zeólita ZFA e composto CDZFA.....	63
<b>Tabela 3.</b> Água a montante do aterro da caximba – metais Cádmio, Zinco e Chumbo.....	66
<b>Tabela 4.</b> Condições experimentais para sintetizar os diferentes compostos obtidos, CDZFAs.....	68
<b>Tabela 5.</b> Percentual de remoção do cristal violeta pela zeólita ZFA e zeólitas modificadas CDZFA.	69
<b>Tabela 6.</b> Análise semiquantitativa da composição química dos elementos da cinza de carvão e das zeólitas ZFA e CDZFA de acordo com a análise no IPEN.....	70
<b>Tabela 7.</b> Efeito da variação inicial de concentração e pH, na complexação de Cd <sup>2+</sup> pelas zeólitas ZFA e CDZFA-1, para concentrações de 8, 20 and 50 ppm.....	72
<b>Tabela 8:</b> Capacidade de complexação do Cd <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs para o Cd <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 49,43 ppm .....	73
<b>Tabela 9:</b> Capacidade de complexação do Cd <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Cd <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 19,17 ppm .....	73
<b>Tabela 10:</b> Capacidade de complexação do Cd <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Cd <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 7,03 ppm .....	74
<b>Tabela 11.</b> Principais bandas FTIR para a BCD, ZFA, CDZFA-1, CDZFA-7, ZFA Cd 220 g/L, pH = 7 (A), ZFA 20 ppm a pH 7 (B), CDZFA-1 Cd 220 g/L, pH 7 (A), CDZFA-1, 20 ppm de pH = 7 (B).....	77
<b>Tabela 12</b> Identificação dos picos do Termogravimetria Diferencial - DTG.....	90
<b>Tabela 13.</b> Valores do potencial zeta antes e depois da complexação de íons metálicos a pH 7 para as zeólitas ZFA e CDZFA-1 (Cd <sup>2+</sup> 20 ppm) .....	92
<b>Tabela 14.</b> Efeitos da concentração inicial e pH com a complexação de Pb(II) pelas zeólitas ZFA e CDZFA-1 .....	95
<b>Tabela 15.</b> Capacidade de complexação do Pb <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Pb <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 49,03 ppm .....	95
<b>Tabela 16.</b> Capacidade de complexação do Pb <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Pb <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 20,59 ppm .....	96
<b>Tabela 17.</b> Capacidade de complexação do Pb <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Pb <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 8,44 ppm .....	96
<b>Tabela 18.</b> Efeito da concentração inicial e do pH para o Zn (II) adsorvido por ZFA e CDZFA-1. ....	97
<b>Tabela 19.</b> Capacidade de complexação do Zn <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Zn <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 194,87 ppm .....	98
<b>Tabela 20.</b> Capacidade de complexação do Zn <sup>2+</sup> sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs Zn <sup>2+</sup> , C <sub>0</sub> = 96,72 ppm .....	98

<b>Tabela 21.</b> Capacidade de complexação do $Zn^{2+}$ sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs $Zn^{2+}$ , $C_o = 48,50$ ppm .....	99
<b>Tabela 22.</b> Efeito da concentração inicial (50 ppm) e pH (7 e 10), em água do Rio Iguaçu, antes e após a remediação com as zeólitas ZFA e compósito CDZFA-1, para o íon $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ .....	100
<b>Tabela 23.</b> Efeitos da concentração inicial de 50 ppm, nos pHs 4, 7 e 10, na remediação dos íons $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ , utilizando a zeólita ZFA e a compósito CDZFA-1, em água bidestilada.....	102
<b>Tabela 24.</b> Efeitos da concentração inicial de 50 ppm, nos pHs 4, 7 e 10, na remediação dos íons $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ , utilizando a zeólita ZFA e a compósito CDZFA-1, em água do rio Iguaçu.....	104
<b>Tabela 25:</b> Efeito do pH inicial na remoção dos íons metálicos $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ (50 mg/L) em água do Rio Iguaçu sobre a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1.....	105
<b>Tabela 26.</b> Efeito do pH inicial na remoção dos íons metálicos presentes em sistema ternário (50 mg/L cada) em água do Rio Iguaçu (RI) e em água Bidestilada (AB) sobre a) Zeólita ZFA e b) Compósito CDZFA .....	106
<b>Tabela 27.</b> Testes de solubilidade para a Fenotiazina .....	120
<b>Tabela 28.</b> Resultados da Cromatografia para o Bisfenol A e a Fenotiazina.....	121

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica - Atomic Absorption Spectroscopy
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
$\alpha$ CD	Alfa-ciclodextrina
BCD ou $\beta$ CD	Beta-ciclodextrina
$\gamma$ CD	Gama-ciclodextrina
BPA	Bisfenol-A
CAS	Chemical Abstract Service
CDs	Ciclodextrinas
CDZFA1	Zeólita de Cinzas de Carvão modificada com BCD
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DSC Calorimetry	Calorimetria Exploratória Diferencial - Differential Scanning Calorimetry
EDCs	Disruptores Endócrinos
EDS/EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva - Energy Dispersive Spectroscopy
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier - Fourier Transform Infrared
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
KEGG	Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes
Koc	Carbono orgânico do solo - Soil Organic Carbon
Kow	Octonal Water Partition Coefficient
MEV/SEM	Microscopia Eletrônica por Varredura - Scanning Electron Microscopy
PRODES	Programa de Despoluição de Bacias Hidrográficas
UFPR	Universidade Federal do Paraná
USEPA	Agência Ambiental USA - United States Environmental Agency
SMMS	Secretaria Municipal do Meio Ambiente
TG/DTG	Termogravimetria / Termogravimetria Diferencial - Thermogravimetry / Differential Thermogravimetry
ZFA	Zeólita de Cinzas de Carvão

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.2 O PROBLEMA QUE ESTÁ SENDO ABORDADO NA TESE .....	19
1.3 OBJETIVO GERAL .....	20
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
1.5 JUSTIFICATIVAS.....	20
1.6 O GRUPO DE PESQUISAS.....	21
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>24</b>
2.1 CICLODEXTRINAS.....	25
2.2 ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO.....	35
2.3 METAIS PESADOS.....	36
2.4 FENOTIAZINA.....	38
2.5 BISFENOL A .....	40
2.6 OUTROS ESTUDOS.....	42
2.6.1 TEORIA DE ADSORÇÃO MULTIMOLECULAR.....	42
2.6.2 ESTUDOS DE ESPECIAÇÃO DO CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO E DIAGRAMA POURBAIX.....	43
2.6.3 POTENCIAL ZETA.....	48
2.6.4 ANÁLISE TÉRMICA .....	48
2.6.5 CROMATOGRAFIA.....	49
2.6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	51
2.6.7 IDENTIFICAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO INFRAVERMELHO .....	53
2.6.8 DIFRAÇÃO DE RAIO X - DRX .....	55
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>56</b>
3.1 MATERIAIS .....	56
a) REAGENTES .....	56
b) AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU.....	57
3.2 METODOLOGIAS .....	59
3.2.1 SÍNTESE DE ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO (ZFA).....	60

3.2.2 SÍNTESE DO COMPÓSITO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR BCD (CDZFA) .....	61
3.2.3 ENSAIO DE TEMPO ÓTIMO DE REMEDIAÇÃO .....	61
3.2.4 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO .....	62
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
4.1 PARTE 1 - Síntese da zeólita de cinzas de carvão ZFA / BCD e sua caracterização como um composto de remediação de complexação para alguns desreguladores endócrinos. Parte 1. O cádmio (II) e a remoção de solução aquosa. ...	67
4.1.1 ANÁLISES INICIAIS .....	67
4.1.2 ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE CÁDMIO .....	69
4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO ANTES E DEPOIS DOS ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO .....	73
4.2 PARTE 2 – RESULTADOS - Uso de zeólita zfa e compósito cdzfa-1 para remediação do CHUMBO(II) E DO O ZINCO (II), em água bidestilada.....	93
4.2.1 ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO .....	93
4.3 PARTE 3 - Estudo de remediação dos íons Cd(II), Pb(II) E Zn(II) EM AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU.....	99
4.3.1 ESTUDO DE REMEDIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> E Zn <sup>2+</sup> EM AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU.....	99
4.3.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	105
4.4 PARTE 4 - ESTUDO DE REMEDIAÇÃO DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS FENOTIAZINA E BISFENOL A ADICIONADOS À ÁGUA BIDESEILADA E AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU.....	118
4.4.1 TESTES DE SOLUBILIDADE DA FENOTIAZINA .....	118
4.4.2 ENSAIOS CROMATOGRÁFICOS .....	120
<b>5 CONCLUSÕES:.....</b>	<b>124</b>
<b>- ANEXOS – .....</b>	<b>142</b>
<b>ANEXO 1 – OUTROS ESPECTROS POR EDS RELATIVOS À PARTE 1 .....</b>	<b>142</b>
<b>ANEXO 2 – OUTROS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO RELATIVOS À PARTE 2 – íons Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> .....</b>	<b>146</b>
<b>ANEXO 3 – OUTROS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO RELATIVOS À PARTE 3 – íons Pb<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> .....</b>	<b>163</b>
<b>ANEXO 4 – OUTROS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO RELATIVOS À PARTE 4 – FENOTIAZINA E BISFENOL A. ....</b>	<b>170</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os disruptores endócrinos inorgânicos, como os metais pesados cádmio, chumbo e zinco, assim como os disruptores endócrinos orgânicos, como a fenotiazina e o Bisfenol A, são elementos tóxicos e de difícil remediação em águas, como serão apresentados a seguir.

A USEPA (“United States Environmental Protection Agency”) define disruptores endócrinos (EDCs) como agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase (preservação da constância interna), reprodução, desenvolvimento e comportamento. A Comunidade Europeia estende os efeitos adversos dos EDCs à prole dos organismos expostos. A ação dos EDCs dá-se pelo bloqueio, pela mimetização, estimulação ou inibição da produção dos hormônios naturais.

Estes compostos são amplamente utilizados pela sociedade moderna, sendo encontrados em produtos farmacêuticos, produtos de uso pessoal, podendo ser inorgânicos (como metais pesados) e orgânicos (como ex. as fragrâncias), pesticidas, antioxidantes, plásticos, produtos industrializados, Bisfenol A, ftalatos e tensoativos, entre outros.

Zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, no Brasil, foram amplamente investigadas para tratamento de água, devido à elevada área superficial específica e da alta capacidade de troca de cátions, baixo custo, e resistência mecânica.

As ciclodextrinas são um material de baixa toxicidade e apresentam uma excelente biocompatibilidade. Muitos estudos comprovam que sua estrutura permite a formação de complexos de inclusão estáveis do tipo hóspede-hospedeiro.

Muitos pesquisadores relataram o uso de zeólitas modificadas para remover ânions e poluentes orgânicos.

O cádmio é um metal altamente tóxico, e é um dos contaminantes mais investigados. Sua origem, está fortemente relacionada com as suas aplicações industriais.

O chumbo é um metal pesado, objeto de numerosos estudos, e de especial vigilância, fato para o qual contribui, certamente, a sua elevada toxicidade e níveis de ocorrência, e é, inclusive, utilizado como elemento-modelo, para estudo de outros

metais, com os quais mantém algumas semelhanças químicas, mas que apresentam maior dificuldade de determinação analítica.

O zinco é um elemento importante para os seres vivos. De acordo com o manual Merck, o ser humano necessita da ingestão de 5 a 10 mg/dia de zinco, para crescimento das crianças, e, em torno de 8 a 15 mg/dia, para manutenção da saúde do adulto. Em excesso, as grandes quantidades de zinco, em geral adquiridas pelo consumo de alimentos ácidos ou de bebidas contidas em latas, com revestimento de zinco (galvanizadas), podem produzir um sabor metálico, vômitos e problemas no estômago. A ingestão de 1 g ou mais pode ser mortal. (MANUAL MERCK, 2013).

O Bisfenol-A (BPA) é um disruptor endócrino, e está presente em resinas epóxi utilizadas nos selantes de embalagens de alimentos enlatados, como uma unidade de monômero de polímeros de policarbonato, e, como plastificante, em cloreto de polivinila. Ao longo dos anos, o BPA tem sido largamente empregado em polímeros, os quais levaram a um aumento da probabilidade de exposição. Apesar da amplitude de estudos, atualmente, sobre os riscos potenciais à saúde, associados com a exposição ao BPA, as repercussões atuais são inconclusivas.

A Fenotiazina é um disruptor endócrino e está presente principalmente em inseticidas e na área farmacêutica como antipsicóticos (bloqueador da dopamina), anti-histamínicos, analgésicos, sedativos, hipotensores, antieméticas, antibióticos, antiprotozoários e antissépticos.

Diversos resíduos gerados pela indústria têm sido estudados para obter um aproveitamento e minimizar os impactos ambientais, dentre os quais, as cinzas de carvão. Como apresentam em grande quantidade, vindas da geração de energia térmica no Brasil, esta pesquisa relata uma síntese de um novo composto a partir destas cinzas de carvão de material zeolítico (ZFA) de baixo custo, por inclusão de  $\beta$ -ciclodextrina (BCD), e testado como um agente remediador para  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e contaminantes orgânicos, como a Fenotiazina e BPA.

## 1.2 O PROBLEMA QUE ESTÁ SENDO ABORDADO NA TESE

Todos os elementos citados na introdução se dissociam na água, em córregos, lagos, rios e oceanos. Muitos autores descrevem a dificuldade na remediação desses elementos em águas. A proposta deste trabalho é, pois, apresentar soluções para reduzir a concentração desses elementos em águas, deixando-os nos níveis aceitáveis pela legislação.

A Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999, em seu artigo 7º, parágrafo IV, define que a Vigilância Sanitária estabelece normas e padrões sobre limites de contaminantes, resíduos tóxicos, desinfetantes, metais pesados e outros, que envolvam risco à saúde.

A Agência Nacional de Águas (ANA) publicou, no Diário Oficial da União, em 31 de outubro de 2013, que o Programa Despoluição de Bacias Hidrográficas (Prodes) terá uma verba para despoluição das bacias. Segundo o Relatório de Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil – Informe 2012, o Brasil trata somente, cerca de 30% dos esgotos domésticos urbanos produzidos.

O Relatório de Manejo de Águas Pluviais Urbanas (2008, p.379) produzido pela FINEP, em conjunto com várias universidades brasileiras, entidades privadas e governo, constata que as técnicas de remediação em águas de metais pesados é obtida com uma remoção na ordem de 95% para o Pb, 55% para o Zn, e nada apresenta, em termos de remoção do Cd, demonstrando que as águas de escoamento superficial, provenientes de área de contribuição, não atendem os limites estabelecidos pela resolução do CONAMA nº357/2005, para os metais pesados analisados (RIGHETTO, 2007).

A aplicação de um modelo de distribuição sugere que 48% do BPA lançado no ambiente tem tendência de ligar-se ao solo e sedimento, enquanto 50% permanece na coluna d'água (STAPLES, 1997, 1998).

### 1.3 OBJETIVO GERAL

Sintetizar um material de baixo custo (zeólita de cinzas de carvão modificada com BCD – composto CDZFA) como adsorvente, não convencional, para retenção de substâncias tóxicas, exemplos escolhidos como contaminantes inorgânicos, (Cd, Pb e Zn) e orgânicos (Bisfenol A e Fenotiazina).

### 1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter um composto renovável para remediar, por complexação, alguns metais e disruptores endócrinos, tanto inorgânicos e orgânicos;
- Verificar a efetividade de zeólita de cinzas de carvão como agente adsorvente de metais, Bisfenol A e Fenotiazina;
- Verificar a efetividade do composto proposto neste trabalho, zeólita modificada de cinzas de carvão com beta-ciclodextrina, como agente adsorvente de alguns metais além de Bisfenol-A e Fenotiazina.

### 1.5 JUSTIFICATIVAS

Os metais Cd, Zn e Pb normalmente estão juntos, tanto como agentes poluidores, como metais trabalhados industrialmente e presentes na natureza, e por isso, foram escolhidos para serem avaliados nesta Tese.

Dentre todas as ciclodextrinas ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), foi escolhida a  $\beta$ CD, devido ao menor preço dentre todas e sua baixa solubilidade em água.

Vários autores mostram que o melhor controle da poluição é a racionalização e a exploração dos recursos minerais, como por exemplo o carvão. Neste cenário, o uso de pesquisas e controle ambiental para o subproduto da queima de carvão é de importância fundamental.

Dada a ampla disponibilidade de cinzas de carvão, advindas da geração de energia térmica, no Brasil, nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, esta tese busca uma alternativa de uso desse resíduo.

Neste contexto, propõe-se estudar a transformação das cinzas de carvão em nanomaterial zeolítico, como um produto de valor agregado.

Fungaro *et al.*, (2010, 2011, 2012) relata o uso de zeólitas modificadas, para remover ânions e os poluentes orgânicos, em especial, a modificação de zeólitas utilizando surfactantes catiônicos. No entanto, os agentes tensoativos são, em certa maneira, ainda perigosos para o ambiente, se forem utilizados com concentrações elevadas. Assim, é importante o uso de um agente ambientalmente confiável para a modificação do material adsorvente.

O Bisfenol-A foi escolhido por ser um disruptor endócrino, amplamente discutido na literatura. É um elemento orgânico que, conforme observado por vários autores, informados no item 1.2, se tornou um agente poluidor de águas e mananciais. Assim é possível avaliar a efetividade da zeólita modificada na adsorção deste material.

Como será visto nesta tese, foi estudada após a síntese, a aplicação do compósito para a remoção de poluentes em águas.

## **1.6 O GRUPO DE PESQUISAS**

A Universidade Federal do Paraná, particularmente o Laboratório de Equilíbrio Químico - LEQ-DQ-UFPR - vem mantendo estreita colaboração com o Centro Nacional de Investigaciones Metalurgicas - CENIM, em Madrid, Espanha e o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN - CNEN/SP).

Trabalhos de pesquisa envolvendo recuperação de reciclados metálicos, imobilização em materiais inertes de metais tóxicos, e utilização de materiais poliméricos renováveis são utilizados desde então pelos dois grupos - brasileiro e espanhol - para a geração de conhecimento e de novos materiais para a inertização, recuperação ou eliminação de materiais tóxicos. Produtos científicos dos mais variados foram obtidos, desde teses, artigos científicos em revistas indexadas internacionais, apresentação de trabalhos em congressos além de participação na

organização dos eventos, e capítulos de livros, após anos desta profícua colaboração.

Neste grupo de pesquisa incluiu-se a colaboração hoje, informal, existente entre o LEQ e o CENIM, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC - Rio), o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN - CNEN/SP) e a Universidade Federal de Santa Catarina - (UFSC). Esta parceria tem possibilitado a formação de profissionais para o mercado de trabalho brasileiro e espanhol com a execução de dois projetos de pós-doutorado, um no Brasil e outro na Espanha, com previsão de intercâmbio facultado pelo presente projeto, além de obter uma tese de doutoramento, também com o respectivo projeto.

A Coordenação da equipe brasileira está por conta da professora Ana Lucia Ramalho Mercê - Engenheira Química, DSc., Professora Associada III, UFPR, Coordenadora de projeto de colaboração bilateral. Participam da equipe Brasileira:

- a) UFPR: Edgar Winter Júnior - Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia - PIPE - Aluno de doutorado; Thieme Graça Fatori Deguchi, MSc; Jéssica Lais Gomes Hirota Da Silva, MSc.
- b) UFSC: Projeto de Pós-doutoramento no ano de 2014/2015 da Professora Ana Lucia Ramalho Mercê, coordenadora deste projeto.
- c) IPEN – CNEN/SP: Denise Alves Fungaro, DSc ; pós-Doc - pesquisadora bolsista CNPq, nível 2 e Gabriel Ramos Craesmeyer - Aluno de mestrado da Dra Denise Alves Fungaro.
- d) PUC-Rio: Judith Felcman (*in memorian*), DSc - Professora Associada da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - pesquisadora bolsista CNPq, nível 2.

A Coordenadora da equipe Espanhola está por conta da professora Aurora López Delgado, DSc. Pesquisadora professora do CENIM. Participam da equipe espanhola:

- CENIM: Isabel Padilla Rodríguez - DSc. Titulada Superior Especializada do CENIM, Olga Rodriguez Largo - DSc - Investigadora pós-doctoral, (em trabalho de pós-doutoramento) em curso naquele CENIM sob orientação da Dra Aurora López Delgado, Juan Carlos Galván Sierra, DSc, Investigador científico do CENIM, Blanca Casal Piga - DSc - Investigadora científica do



CENIM, Ruth Sánchez Hernández – Aluna de doutorado sob orientação da Dra Aurora López Delgado

Em projeto de colaboração bilateral anterior (2005-2007) estabeleceu-se o que ainda hoje perdura, a colaboração científica entre a equipe do CENIM e a equipe do Brasil, coordenada pela Professora Ana Lucia Ramalho Mercê, LEQ - UFPR. Tal parceria gerou inúmeros produtos, desde então como 13 (treze) participações em congresso internacionais, três apresentações de seminários pela coordenadora brasileira, quando de sua visita ao CENIM, para todo o corpo técnico e pesquisadores do Centro espanhol, vários artigos científicos publicados em periódicos internacionais indexados, e dois capítulos de livros.

A colaboração não se interrompeu mesmo com a cessação do projeto em 2007.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

A crescente atividade industrial no pós-guerra trouxe desde o século passado, uma herança de contaminação ambiental que os governos buscam minorar ou mesmo eliminar. Para isto os grupos de pesquisa na área ambiental, incluindo os de geração de novos materiais, devem direcionar seus projetos para a melhoria da sociedade e do meio ambiente, como um todo.

Além da formação de recursos humanos, novos materiais serão desenvolvidos em trabalhos de pesquisas, visando a utilização destes novos materiais na remediação de rejeitos industriais tóxicos, contendo substâncias reconhecidamente atuantes nos seres vivos como disruptores endócrinos, facultando sua posterior recuperação, ou degradação adequadas.

Muita atenção tem sido focada recentemente no uso de biopolímeros e moléculas naturais como adsorventes. Entre estes estão os polímeros naturais tais como, quitina, quitosana, amido e ciclodextrina. Tais materiais se justificam ambientalmente para a obtenção de novos materiais por serem renováveis, biodegradáveis e biocompatíveis (CRINI, 2005; MERCÊ *et al.*, 1998; MERCÊ *et al.*, 2000; MERCÊ *et al.*, 2001; NOLETO *et al.*, 2002; MERCÊ *et al.* 2002; LOMBARDI & MERCÊ, 2003; NOLETO *et al.*, 2004; FRANCO & MERCÊ, 2006; FRANCO *et al.*, 2007; HERNANDÉZ *et al.*, 2007; LÓPEZ *et al.*, 2007; HERNANDÉZ *et al.*, 2008).

Um disruptor endócrino ou alterador hormonal é uma substância química capaz de alterar o equilíbrio hormonal e pode causar vários efeitos adversos sobre a saúde de uma população, animais e/ou seus descendentes.

Os disruptores endócrinos podem causar efeitos adversos à saúde, incluindo câncer, transtornos comportamentais e anomalias reprodutivas. Os efeitos dependem do sistema hormonal que afetem (estrogênico, tireoideano, etc.) e do tempo de exposição (durante o desenvolvimento fetal, infância, puberdade, etc.), e são diferentes de acordo com o sexo. De particular importância são os efeitos sobre os filhos das pessoas expostas a estes materiais.

Na Espanha, os desreguladores endócrinos são incluídos tanto em "Documento sobre Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos en España", publicado pelo "INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo)", como no Guía de buenas prácticas para la mejora de la salud en el trabajo

por razones de reproducción y maternidad, del Ministerio de Trabajo", incluindo desreguladores endócrinos e de risco específicos.

A USEPA, 1998 ("United States Environmental Protection Agency"), define disruptores endócrinos (EDCs) como agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação, ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase (preservação da constância interna), reprodução, desenvolvimento e comportamento.

A ação dos EDCs dá-se pelo bloqueio, pela mimetização, estimulação, ou inibição da produção dos hormônios naturais. Estes compostos são amplamente utilizados pela sociedade moderna, sendo encontrados em produtos farmacêuticos, produtos de uso pessoal, podendo ser inorgânicos (como metais pesados) e orgânicos (como ex. as fragrâncias), pesticidas, antioxidantes, plásticos, produtos industrializados, Bisfenol-A, ftalatos e tensoativos, entre outros (EEA TECHNICAL REPORT, 2012).

## 2.1 CICLODEXTRINAS

Para esta tese, na sua fase inicial, a fim de se inteirar sobre as pesquisas acadêmicas já publicadas em revistas especializadas sobre a ciclodextrina, duzentos artigos foram lidos, estudados e agregados ao capítulo 5, do Livro "Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry Applications in Medical and Environmental Sciences, Volume 4", Mercê A.L.R. *et al.*, Editora Nova Publisher, EUA, intitulado: "Novel Trends in Cyclodextrins: A Review.

As ciclodextrinas (CDs) têm se destacado nos últimos anos porque apresentam cavidade interna hidrofóbica, de dimensões médias (1,5 nm x 0,7 nm x 0,8 nm) e superfície externa hidrofílica, devido à presença de grupos OH. Esta estrutura permite a formação de complexos de inclusão estáveis do tipo "hóspede-hospedeiro" (CRINI, 2014, VENTURINI *et al.*, 2008).

Estudo envolvendo a beta-ciclodextrina ( $\beta$ -Ciclodextrina, BCD ou  $\beta$ -CD) mostrou que estes compostos podem ser capazes de, além de intercalar hospedeiros, podem ainda complexar íons metálicos formando um sistema ternário de complexação (CRINI, 2014, SOARES *et al.*, 2013; MERCÊ *et al.*, 2009; BELYAKOV *et al.*, 2005; CRINI E PEINDY, 2006; PHAN *et al.*, 2002; SALIPIRA *et*

*al.*, 2007; RAZEE E MASUJIMA, 2002; MONDIK *et al.*, 1998;. LI *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011).

Uma grande variedade de compostos, incluindo orgânicos, inorgânicos, organometálicos, metalo-orgânicos, corantes aromáticos (CRINI, 2014, CRINI E PEINDY, 2006), metais tóxicos (BELYAKOV *et al.*, 2005; XIA e WAN, 2008;) e disruptores endócrinos (NISHIKI *et al.*, 2000; PHAN *et al.*, 2002; SALIPIRA *et al.*, 2007), que podem ser neutros, catiônicos, aniônicos, ou mesmo radicais, podem ser encontrados inseridos em CDs.

Além das CDs terem baixa toxicidade, excelente biocompatibilidade, serem biodegradáveis e inofensivas aos seres humanos e ao meio ambiente, outra vantagem é que a produção de ciclodextrinas é ecologicamente correta, uma vez que pode ser obtida pela degradação enzimática do amido (CHIN *et al.*, 2010, CRINI, 2014).

No entanto, como CDs são altamente solúveis em água necessitam ser imobilizadas para uso como material adsorvente no tratamento de efluentes. Como exceção, a beta-ciclodextrina é pouco solúvel tanto em água como em etanol (MIRANDA *et al.*, 2011).

A imobilização de CDs em vários suportes incluindo polímeros orgânicos, óxidos naturais e sintéticos, silica, etc, está relatada na literatura (BELYAKOV *et al.*, 2005, CRINI 2014).

A CD imobilizada em polímeros insolúveis mostrou uma capacidade para remover espécies orgânicas da água a níveis de concentração tão baixa quanto partes por trilhão (ppt) e o material pode ser reciclado 18 vezes mantendo alta eficiência de adsorção (LI & MA 1999; SALIPIRA *et al.*, 2007).

Uma alternativa viável aos suportes normalmente usados na imobilização das CDs, como os polímeros que formam ligação cruzada, é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados tornando-se um adsorvente de baixo custo, tais como, as cinzas de carvão.

Na revisão feita por WINTER *et al.*, 2013, as ciclodextrinas (CDs) são conhecidas há mais de 100 anos. Em 1881, Villiers primeiro produziu por digestão de amido com *Bacillus amylobacter* e em 1903, Schardinger demonstrou a estrutura cíclica destes compostos. Eles são produzidos como resultado de uma reação intramolecular de degradação do amido pela enzima ciclodextrina glucanotransferase (CGTase). CDs também são conhecidos como cicloamiloses,

cyclomaltoses e Schardinger dextrina (CRINI 2014, SINGH e SHARMA, 2002, DEL VALLE, 2004).

Existem três tipos principais de CDs de ocorrência natural:  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -ciclodextrinas, as quais contêm seis, sete e oito monômeros de glicose (Tabela 1), respectivamente (Venturini *et al.*, 2008, CRINI, 2014). Entre esses três tipos,  $\beta$ -CD é a mais acessível e de baixo custo, de menor solubilidade em água e também possui a melhor interação “hóspede-hospedeiro” devido ao tamanho de sua cavidade (DEL VALLE, 2004; UENO *et al.*, 1992; BASAPPA *et al.*, 1998). A sua cavidade hidrofóbica pode ser sistematicamente variada e os grupos hidroxila, externa nos rebordos exteriores, pode também ser derivatizada.

CDs são conhecidas como compostos de encapsulamento da Química Supramolecular, de modo que foram extensivamente investigadas porque funcionam exatamente como moléculas do tipo hóspede/hospedeiro.

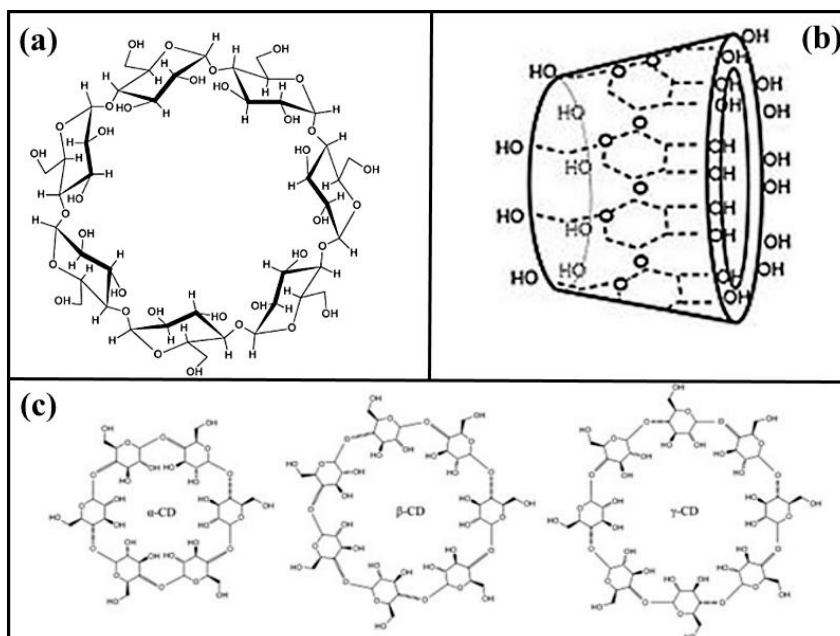
Sua geometria molecular é semelhante a um copo ou cápsula (toroidal) (figura 1(b)). Esta estrutura confere às CDs uma das geometrias moleculares mais adequadas para o encapsulamento molecular. (WINTER *et al.*, 2013)

A estrutura química da BCD é mostrada na figura 1 (a). A figura 1(c) mostra a comparação com outras CDs. A figura 1(b) mostra a forma toroidal das CDs.

**Tabela 1** – Principais dados sobre as CD's

	unidade	$\alpha$ - CD	$\beta$ - CD	$\gamma$ - CD
Peso Molecular	g/mol	972	1135	1297
Unidades de Glucose	unid.	6	7	8
Solubilidade em Água	g/100 mL	14,5	1,85	23,2
Diâmetro Total	Å	14,6	15,4	17,5
Diâmetro interno da cavidade	nm	0,45-0,57	0,62-0,78	0,79-0,95
Diâmetro externo da cavidade	nm	1,37	1,53	1,69
Altura da cavidade	nm	7,9	7,9	7,9
Volume da cavidade	nm	174	262	472
pKa (25°C)	-	12,33	12,2	12,08
Temperatura de Decomposição	°C	321±1	328±1	322±1
Preço por Kg (2013) FOB	US\$	\$19.9-99.9	\$1.00-10.00	\$50.9-100.9
Produção Mundial (2012)	ton	30 milhões por ano		

(Fonte: Adaptado Winter *et al.*, 2013)



**Figura 1. (a) estrutura química da  $\beta$ -CD (b) estrutura toroidal da  $\gamma$ CD. (c) comparação entre,  $\alpha$ CD,  $\beta$ CD e  $\gamma$ CD (WINTER *et al.*, 2013).**

A partir deste levantamento, escolheu-se as ciclodextrinas para sintetizar um compósito. Dentre todas as ciclodextrinas ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), foi escolhida a  $\beta$ CD (BCD), devido a ter o menor preço dentre todas e ter baixa solubilidade em água.

A habilidade das CDs para formar complexos de inclusão é altamente afetada pelo tamanho, forma, hidrofobicidade e a forma de molécula do hóspede (LI J. *et al.*, 2012). CDs são compostos naturais, não-tóxicos que são inócuos para os microorganismos e enzimas livres e, conseqüentemente, são amplamente utilizados em aplicações medicinais. Seu emprego para degradações microbianas, por exemplo, na purificação de águas residuais provenientes de pesticidas ou de fenol, também foi investigado. Os efeitos citotóxicos insignificantes de CDs são um atributo importante em aplicações como carreadores de fármacos, alimentos e sabores, cosméticos, embalagens, têxteis, processos de separação, proteção do meio ambiente, fermentação e campos de catálise. (SINGH & SHARMA, 2002, BARDI *et al.*, 2000).

As CDs podem proporcionar alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas das moléculas de fármacos, especialmente na solubilização e estabilização de moléculas, controlar a liberação e melhorar a bioabilidade de fármacos hidrófobos. (CRINI 2014, ZHENMING *et al.*, 2003).



A solubilidade aquosa de vários compostos é aumentada por ciclodextrinas através de sua mudança no equilíbrio dinâmico, com moléculas hóspedes que se dissociam de complexos de ciclodextrina e tornam-se disponível para o catabolismo. (CRINI, 2014, BARDI *et al.*, 2000).

CDs quimicamente modificadas foram preparadas para melhorar a capacidade de inclusão e as propriedades físico-químicas das CDs. As forças de condução de modo a formar complexos de inclusão, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas, bem como ligações de hidrogênio. Vários exemplos de nanopartículas e nanocápsulas preparadas a partir de derivados de ciclodextrina anfifílicos, foram propostos como veículos de fármacos. Os derivados anfifílicos podem consistir de ciclodextrinas modificadas hidrofobicamente anexando outras cadeias alifáticas ou poliméricas. As propriedades de auto-montagem destes derivados foram exploradas para obter nanopartículas. (CRINI, 2014, SOHAJDA T. *et al.*, 2009, CAVALLI R. *et al.*, 2009).

A Química Supramolecular, que é muitas vezes definida como "química para além da molécula", baseia-se no reconhecimento molecular (química hospedeiro-hóspede), em grande quantidade. A construção de sistemas supramoleculares envolve a combinação molecular seletiva entre hospedeiro e hóspede (HE Y. *et al.*, 2008).

As áreas médica e farmacêutica são de interesse fundamental para o uso das CDs na adsorção de compostos orgânicos. WINTER *et al.*, 2013 revisou vários estudos de CDs na literatura nestas duas áreas, entre eles que a complexação da Ciclodextrina em compostos farmacêuticos podem resultar em propriedades melhoradas do hóspede, tais como a solubilidade, estabilidade, propriedades de mascaramento indesejáveis, proteção contra a oxidação, reação induzida pela luz e contra a perda por evaporação. Muitas drogas fracamente solúveis foram complexadas por CDs para aumentar a solubilidade, a estabilidade química e biodisponibilidade (FERMEGLIA *et al.*, 2003).

WINTER *et al.*, 2013 mostra vários estudos de CD's como agentes de remediação de solos contaminados, entre eles os que CDs são adequadas para biorremediação de solos ou águas poluídas por hidrocarbonetos, onde surfactantes, que podem alterar o equilíbrio dos habitats naturais, não podem ser empregados.

Devido a solubilidade e efeito "microencapsulação", as CDs são favoráveis para a aplicação em tecnologias de remediação. CD mostraram-se promissoras no

sentido de facilitar a remoção de poluentes orgânicos. Mais recentemente, CDs foram propostas como um agente alternativo para remover poluentes orgânicos de solos contaminados. Vários artigos mostraram que as ciclodextrinas podem melhorar a solubilidade em água de fenóis clorados tais como triclorofenol (TCP) e pentaclorofenol (PCP) através da formação de complexos de inclusão. Consequentemente, a formação do complexo com o PCP-CD permitiu a proposição de um método para melhorar a remoção do pesticida de solo (BARDI *et al.*, 2000, HANNA *et al.*, 2004, HOFFMAN *et al.*, 2010, LEITGIB *et al.*, 2008).

Numerosas tecnologias, tais como biodegradabilidade, a extração por solventes, foto-catálise e adsorção, foram desenvolvidos para remover compostos orgânicos a partir da água. Entre elas, utilizando-se adsorção de polímero à base de CD como adsorvente, mostrou ser uma técnica eficiente com as vantagens de afinidade específica, de baixo custo e de concepção simples (LIU *et al.*, 2011).

O Carboximetil- $\beta$ -CD aumenta a solubilidade de contaminantes de metais comuns, tornando este composto um agente potencial para a reparação *in situ* de metais. O aumento da solubilidade é maior para os metais pesados (maior período e grupo) do que para os elementos do grupo II, no entanto, a presença de minerais solúveis constituídos por elementos não-alvo pode afetar a solubilidade de uma forma, que o metal alvo seria reforçada (SKOLD *et al.*, 2009).

Macromoléculas de complexos metálicos foram utilizadas em reações de catálise, materiais sensoriais ópticos, os sensores químicos, materiais magnéticos e em áreas relacionadas com a bioquímica e química ambiental, devido às suas propriedades. Logo, elas foram empregadas com os ligantes compostos de N, P, O, S, e ligantes, tais como a piridina,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$  e ácido carboxílico, entre outros. Em seguida, os cátions de metais de transição, tais como  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  puderam ser introduzidos na macromolécula. Algumas pesquisas sobre os complexos com íons metálicos e CDs foram extensivamente realizados, mas seus derivados complexos metálicos ainda são raramente relatados (JIANG *et al.*, 2004).

WINTER *et al.*, 2013 mostrou em seus estudos de artigos sobre remoção de contaminantes, que a ciclodextrina reforça as tecnologias de bombas de tratamento que têm sido desenvolvidas e aplicadas, para remover líquidos densos (hidrocarbonetos de 10 a 16 carbonos). Uma solução de ciclodextrina aumenta a remoção *in situ* de contaminantes de hidrocarbonetos a partir de aquíferos. A

tecnologia-ciclodextrina reduz significativamente o tempo de remediação, em comparação com a tecnologia de bombeamento convencional (LEITGIB *et al.*, 2008).

Investigou-se a capacidade da carboximetil-BCD (CMCD) para reduzir a toxicidade de 33,4  $\mu\text{M}$  de cádmio, cobalto ou cobre durante a degradação de naftaleno pela bactéria *Burkholderia* sp, em 120 h, em fase aeróbia, estudos feitos em batelada. Os dados fornecidos, sugeriram que a CMCD, para metais complexos, desempenha um papel importante na sua capacidade para atenuar a toxicidade do metal e que a CMCD tem o potencial de aumentar a biodegradação em ambientes contaminados com orgânicos e metais (HOFFMAN *et al.*, 2010).

A BCD possui forte capacidade para complexação e seus complexos metálicos apresentam propriedades específicas, tais como propriedades eletroquímicas e magnéticas. Na verdade, a reação de formação do complexo, é concluída rapidamente em meios aquosos, o que indica que a BCD pode ser utilizada como um excelente agente de extração de cations metálicos, a partir de solução aquosa. Os autores consideraram como poderiam enriquecer a BCD e se a mesma possuía as propriedades dos íons metálicos estudados, e ainda, se os novos materiais funcionais poderiam ser utilizados como materiais para catalisador eletroquímico, como enzimas artificiais, entre outros (JIANG *et al.*, 2004).

WINTER (2013) relatou que autores descrevem a utilização de um filme modificado de CD, sintetizado para a detecção de bifenóis policlorados (PCBs), com uma superfície melhorada. O estudo utilizou Espectroscopia Raman. Os autores utilizaram BCD SH-tiolato como um modificador de superfície e do receptor, em que partículas de prata foram incorporadas. Confirmou-se que o filme tinha de CD-Ag modificada para acomodar moléculas de bifenóis policlorados (YUAN *et al.*, 2012).

WINTER (2013) mostrou estudo da BCD com polímeros hidrofóbicos, utilizados como transportadores macrocíclicos de íons para a separação de Pb (II), Zn (II) e Cu (II), íons em soluções aquosas, diluídos para transportar, através da inclusão de membranas poliméricas. Os autores mostraram que os íons metálicos são transportados a partir de soluções aquosas contendo íons de metais pesados através de membranas plastificantes derivados do dímero triacetato com BCD e polímero, em água destilada. A seletividade de Pb (II) foi aumentada através da inclusão de um polímero na membrana sobre outro meio de transporte iônico. O polímero e o dímero ligados pelo derivado iônico BCD-2-(1-docosenyl), com o transporte de íons metálicos, mostraram a ordem preferencial da seletividade: Pb (II)

>> Cu (II)> Zn (II). As aplicações de misturas de polímeros para o transporte de íons (BCD e ácido palmítico) causam um aumento da remoção de Pb (II). O peso molecular médio dos polímeros e a estrutura química de  $\beta$ CDs foram determinados, usando cromatografia de exclusão de alto desempenho, com detector de índice de refração e de espectroscopia RMN (KOZLOWSKI *et al.*, 2008).

WINTER *et al.*, 2013 mostrou que há uma abundância de artigos na área de proteção ambiental. No entanto, o uso de CD no tratamento ambiental é relativamente recente. No que diz respeito à água, que é do conhecimento comum que a purificação de água é um problema principal de abrangência municipal e industrial, existem várias técnicas de processamento de água, tais como sedimentação, floculação, coagulação de carbono ativado ou osmose reversa e outras que foram desenvolvidas a fim de resolver os problemas de poluição. Membranas cerâmicas são extremamente interessantes no campo da separação, tratamento de resíduos e controle de poluição devido às suas propriedades mecânicas, inércia química, longa vida útil e estabilidade térmica. No entanto, estas membranas não têm um elevado potencial para a retenção de compostos orgânicos lipofílicos, tais como pesticidas, tri-halometano, hidrocarbonetos poliaromáticos, hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, e éter metil terc-butílico. Misturas de contaminantes orgânicos e inorgânicos em áreas contaminadas são um grande desafio para remediar solos.

As várias propriedades apresentadas especificamente para BCD combinadas com a não-toxicidade para os seres humanos, conduziu à utilização de CDs em farmácia, o sector biomédico, biotecnologia ou na indústria têxtil, bem como produtos de higiene pessoal, cosméticos, materiais de empacotamento e aditivos alimentares.

As CDs podem ser utilizadas na sua forma nativa ou após modificação e atraem atenção considerável para o fato de sua habilidade na remoção de poluentes a partir de água, porque a cavidade hidrofóbica na sua estrutura é capaz de alojar moléculas hidrofóbicas, proporcionando locais de ligação ótima. No entanto, por causa da sua solubilidade em água, as ciclodextrinas não podem ser utilizadas diretamente em algumas aplicações de remediação. Para ultrapassar este problema, um dos métodos propostos na literatura é a copolimerizar as moléculas solúveis, utilizando um agente de acoplamento para formar uma rede de complexos com polímeros reticulados insolúveis. Entre todas as reações propostas, a reticulação química, utilizando epíclorohidrina como um agente de ligação cruzada é

a mais simples. O estudo mostrou que os polímeros de BCD-epicloridrina foram eficazes para remediar misturas complexas de águas residuais industriais poluentes derivados (MORIN-CRINI & CRINI, 2013).

O uso de pesticidas tem desempenhado um papel importante no aumento da poluição ambiental. No estudo descrito, analisaram-se os papéis de propriedades de polímeros de ciclodextrina no seu potencial para adsorção de pesticidas e a recuperação dos polímeros de ciclodextrina. A epiclorohidrina foi utilizada como um agente de ligação cruzada. Com base no reconhecimento do comportamento de adsorção de vários sistemas adsorvato-adsorventes estudados, o estudo apresentou provas de que o mecanismo de adsorção dos polímeros de ciclodextrina são principalmente de inclusão de CD, apesar de pontes de hidrogênio, por adsorção física desempenhar algum papel (LIU *et al.*, 2011).

Segundo a revisão de Winter *et al.*, 2013, a contaminação da água por metais pesados tóxicos tem atraído atenção significativa por causa de seus efeitos negativos sobre o ambiente e a saúde humana. Íons de metais pesados tais como o chumbo ( $Pb^{2+}$ ), cádmio ( $Cd^{2+}$ ) e níquel ( $Ni^{2+}$ ) são tóxicos e cancerígenos, mesmo concentrações relativamente baixas. Os metais pesados não são biodegradáveis e que podem acumular-se em organismos vivos. Num esforço para melhorar a capacidade de complexação do metal utilizando a seletividade de ciclodextrina, carboximetil-polímero BCD foi sintetizada e utilizada para complexar em nanopartículas da superfície do  $Fe_3O_4$ . As capacidades de adsorção de nanopartículas  $Fe_3O_4$  foram reforçadas mediante a modificação da superfície com polímero carboximetil-BCD. O polímero de ciclodextrina / nanocompósitos  $Fe_3O_4$  pode ser usado como um adsorvente reutilizável para a remoção fácil, conveniente e eficiente de íons metálicos de águas residuais, de acordo com os autores (ZAYED *et al.*, 2013).

SILVA (2014) estudou as interações entre  $\beta$ -ciclodextrina com colecalciferol (vitamina D3) e íons metálicos. Uma das principais características das ciclodextrinas é a sua estrutura espacial com formato de cone, com grande número de hidroxilas, tendo um caráter hidrofílico em sua parte externa e hidrofóbico na cavidade interna e podendo formar sistemas supramoleculares através de processos de inclusão molecular. Compostos de inclusão de BCD com convidados pequenos, como metanol e etanol, cristalizam em geral com a estrutura gaiola tipo "herringbone", mesma estrutura assumida pela BCD (vazia). Com convidados maiores, o padrão de

cristalização mais comum é a estrutura canal "HH", dímeros estabilizados por pontes de hidrogênio. Na estrutura da BCD existem 70 átomos de hidrogênio, dos quais apenas os ligados a átomos de oxigênio que estão ligados ao carbono C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>6</sub> da BCD (Norkus, 2009) são considerados ácidos. No estudo de SILVA (2014) foi considerado que apenas os átomos de hidrogênio da hidroxila do C<sub>6</sub> são susceptíveis a desprotonação. Os produtos de inclusão, além da redução da cristalinidade, apresentam uma alteração em seu perfil se comparado à BCD. Pela técnica de DRX, foi detectada a presença de um material amorfo no espectro do composto binário BCD: VD3 caracterizando a inclusão da VD3 na BCD.

MORALES-SANFRUTOS (2015) avaliou as habilidades de reticulação de divinilsulfona (DVS) para a preparação de novos polímeros à base de ciclodextrina, em água capazes de formar complexos de inclusão com diferentes moléculas hóspedes. Analisou a adsorção com poluentes fenólicos (Bisfenol A e  $\beta$ -naftol) e compostos bioativos (hormônio progesterona e curcumina). Os dados mostraram a importância das CDs, suportando um processo de sorção com base na formação de complexos de inclusão. Os resultados demonstraram que os polímeros à base de ciclodextrina (CDPs) e outros polímeros insolúveis de polissacarídeos, complexam a um pH alcalino. O grau de cross-linking exerce uma influência sobre a superfície do material, enquanto que ela desempenha um papel menor na formação dos complexos de inclusão, mostrando que o processo de inclusão das CD's sugerem um mecanismo de adsorção numa monocamada de sítios homogêneos.

O uso potencial de CDs é muito maior do que poderia ser previsto. Existem outros tipos de CDs, nomeadamente  $\epsilon$ ,  $\xi$ ,  $\eta$   $\theta$  e que são obtidas por purificação por cromatografia em coluna, juntamente com outros análogos de cadeia aberta, mas não há estudos que foram publicados com eles na literatura científica até agora (DRUNKLER *et al.*, 1999).

CRINI (2014) apresentou uma revisão histórica com artigos sobre diversos usos das CDs, desde 1891, incluindo a capacidade das para formar complexos de inclusão, a tendência para formar agregados, uso em fármacos, nanotecnologia, aplicação biomédica e em biomedicina, uso de CD's em alimentos, aromas, fragrâncias, cosméticos e arquiteturas supramoleculares, surfactantes, remediação utilizando CD's.

## 2.2 ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO

Segundo Fungaro (2007), as cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio. O conteúdo de zeólita irá variar entre 20 - 99% dependendo das condições do processo (SHAILA *et al.*, 2015, CARDOSO *et al.*, 2015, HÖLLER e WIRSCHING, 1985; HENMI, 1987; SINGER E BERKGAUT, 1995; AMRHEIN *et al.*, 1996; QUEROL *et al.*, 1997; MURAYAMA *et al.*, 2002). O material zeolítico é caracterizado por alta capacidade de troca catiônica e boa adsorção, podendo ser usado como adsorvente de baixo custo. As zeólitas que forem utilizadas nesta tese, devem ter a sua composição definida. Ao longo deste projeto, serão abordados, com mais profundidade, os trabalhos de zeólitas existentes na literatura.

As zeólitas de cinzas de carvão coletadas na usina termelétrica de Figueira, situada no nordeste do Paraná, foram eficientes na remoção de íons metálicos e corantes de solução aquosa (FUNGARO e GRACIANO, 2007; FUNGARO *et al.*, 2009; 2010; 2011; CARVALHO *et al.*, 2011).

A zeólita tem baixa afinidade para compostos orgânicos e, portanto, a incorporação da BCD à sua estrutura poderá aumentar a afinidade para orgânicos.

Alguns pesquisadores usaram como suportes materiais adsorventes magnéticos para imobilizar a BCD (BADRUDDOZA *et al.*, 2010; FUHRER *et al.*, 2011). O material obtido foi efetivo na remoção de poluentes em água. A utilização da tecnologia de separação magnética no tratamento de efluentes é altamente desejável já que após a adsorção, o material adsorvente é atraído por um ímã e retirado do meio líquido, dispensando a filtração ou a centrifugação, normalmente utilizadas na separação sólido-líquido. Além disso, o material pode ser regenerado e reusado dezenas de vezes sem perder a eficiência de adsorção.

Algumas das vantagens do uso da zeólita obtida a partir das cinzas de carvão como suporte são:

- Pode ser sintetizada a partir de resíduo abundante e poluente;
- O reagente usado na síntese é de baixo custo e pode ser reaproveitado;
- Apresenta estabilidade em água, estabilidade térmica e resistência à radiação;
- A zeólita de cinzas de carvão pode ser sintetizada como um compósito magnético (FUNGARO e GRACIANO, 2007; FUNGARO *et al.*, 2011).

De acordo com estudos, a zeólita pura a partir de cinzas volantes apresentou capacidade de adsorção elevada para o cádmio (DAS *et al.*, 2013, IZIDORO *et al.*, 2012, 2013), em soluções aquosas que variam de 144 a 185 mg/g. De acordo com estudos de literatura, a zeólita pura obtida a partir de cinzas de carvão, apresentou capacidade de adsorção elevada para o chumbo (DAS *et al.*, 2013, IZIDORO *et al.*, 2012), Em soluções aquosas que variam de 0,1-0,427 mg/g (MOUSAVI *et al.* 2010, FUNGARO *et al.*, 2012, PANHEKAR *et al.*, 2015), e zinco (WANG *et al.*, 2008; IZIDORO *et al.*, 2007), em soluções aquosas que variam de 0,3-0,5 mg./g (WANG *et al.*, 2008, FUNGARO *et al.*, 2012).

## 2.3 METAIS PESADOS

Segundo convenções internacionais, a poluição dos oceanos, lagos, rios e aquíferos é a introdução, pelo homem, de substâncias que provoquem, direta ou indiretamente, danos à vida aquática, ameacem a saúde humana ou comprometam a atividade pesqueira. Os principais poluentes do meio aquático são o esgoto doméstico, petróleo e seus derivados, metais pesados, substâncias organocloradas e o lixo produzido por indústrias de diversos tipos.

O termo poluição é utilizado para designar a introdução de qualquer substância que normalmente não exista no ecossistema e à qual os organismos não estão adaptados. Essas substâncias, chamadas de poluentes, provocam a degradação física, química ou biológica do ambiente.

Os resíduos perigosos (classe I / ABNT-10.004:2004) são gerados, principalmente, nos processos produtivos, em unidades industriais e fontes específicas. Dentre os componentes perigosos, presentes nos resíduos urbanos, destacam-se os metais pesados e os biológicos - infectantes. Metal pesado é um termo coletivo para um grupo de metais e metalóides que apresenta densidade atômica maior que 6 g/cm<sup>3</sup>. No entanto, atualmente, o termo é utilizado para designar alguns elementos (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn), que estão associados aos problemas de poluição e toxicidade (ALLOWAY, 1997). Os metais pesados são utilizados nas indústrias eletrônicas, maquinários e outros utensílios da vida cotidiana. Sua ocorrência nos resíduos está correlacionada às principais fontes, como baterias (inclusive de telefones celulares), pilhas e equipamentos eletrônicos,



em geral (Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg), pigmentos e tintas (Pb, Cr, As, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co e Ti), papel (Pb, Cd, Zn, Cr, Ba), lâmpadas fluorescentes (Hg), remédios (As, Sb, Se, Ba, Ta, Li, Pt), dentre outros.

As indústrias de petróleo, cerâmicas, papel e celulose, tintas, agropecuárias, curtumes, mineradoras, estão entre as mais poluidoras na área de metal pesado, pelos efluentes e resíduos gerados.

O cádmio é um metal altamente tóxico (CATARINO *et al.*, 2008), bioacumulativo e cancerígeno, que provavelmente é lançado, no corpo humano, através da exposição do trato oral, por via dérmica e respiratória sendo um dos contaminantes mais investigados. Sua origem, está fortemente relacionada com as suas aplicações industriais. A sua presença é particularmente associada com a poluição do ar exógena, pesticidas, entre em contato com materiais de Zn, e aço inoxidável (CATARINO *et al.*, 2008, BAIRD, 2000). O envenenamento de cádmio no corpo produz um amolecimento dos ossos, uma vez que substitui o cálcio que conduz ao aparecimento de osteoporose e osteopenia (CABANIS *et al.*, 1996). O mineral primário mais importante onde o cádmio é encontrado na natureza é a greenokita (CdS). Muitas vezes é freqüente a substituição de  $Zn^{2+}$  por  $Cd^{2+}$  em minerais nos quais o principal cátion é zinco (esfalerita, calamina, smithsonita entre outros). A esfalerita pode conter até 5% de cádmio (0,1 a 5% segundo ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995).

As maiores fontes de cádmio na natureza estão ligadas ao elemento zinco, ou seja, são a esfalerita (ZnS) e a wurtzita (ZnFeS), dois minerais que apresentam teores médios entre 0,2 e 0,4% de cádmio, em sua estrutura (MATTIAZZO-PREZOTTO, 1994). O cádmio também se encontra fortemente relacionado com a sua aplicação industrial. A sua presença exógena está, sobretudo, associada à poluição atmosférica, a produtos fitossanitários, ao contacto com materiais com Zn, e ao aço inoxidável (CURVELO-GARCIA, 1988; SUDRAUD, 1994, CATARINO, 2000).

A absorção de Pb ocorre essencialmente por ingestão, sendo a contribuição da via respiratória e da via cutânea, pouco significativo. Apenas uma pequena parte da quantidade de Pb ingerido é, de fato, absorvida na barreira intestinal e transferida, através do sangue, para os tecidos, sendo susceptível de se acumular sob a forma mineral, principalmente nos tecidos duros - esqueleto, dentes, cabelo - (DE LA TORRE, 1997, CATARINO, 2008).

A utilização de Pb, em diversos setores na indústria e, particularmente, a sua incorporação nos combustíveis, foi responsável pela introdução de grandes quantidades deste metal, no ambiente. Encontra-se nos solos, sob a forma de sulfuretos, carbonatos e sulfatos, apresentando quatro isótopos naturais:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ . Numerosos trabalhos foram desenvolvidos, com vista à identificação de fontes de contaminação. Os principais usos dos compostos de Pb estão relacionados às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições (SOUZA, 2005).

O zinco é um elemento importante para os seres vivos. De acordo com o manual Merck, o ser humano necessita da ingestão de 5 a 10 mg/dia de zinco para o crescimento das crianças, e, em torno de 8 a 15 mg/dia, para manutenção da saúde do adulto. Em excesso, as grandes quantidades de zinco, em geral adquiridas pelo consumo de alimentos ácidos ou de bebidas contidas em latas, com revestimento de zinco (galvanizadas), podem produzir um sabor metálico, vômitos e problemas no estômago. A ingestão de 1 g ou mais pode ser mortal (MANUAL MERCK, 2013).

## 2.4 FENOTIAZINA

As Fenotiazinas, com ação antipsicótica, são agentes bloqueadores centrais da dopamina e exercem esta ação, em maior ou menor grau, em todas as quatro grandes vias dopaminérgicas cerebrais. As fenotiazinas alifáticas são substâncias com forte perfil sedativo, hipotensor e anticolinérgico. Também apresentam, secundariamente, propriedades anti-histamínicas, antieméticas e analgésicas, em graus variados. (FROTA L, 2003).

Por causa da baixa solubilidade, a taxa de absorção gastrointestinal da Fenotiazina é dependente do tamanho da partícula. A forma “micronizada” de medicamento é absorvida rapidamente. Cerca de 30-50% de uma dose oral passa através do trato digestivo, inalterada. Algumas fenotiazinas são absorvidas pelo sistema venoso. (PURCHEM COMPOUNDS, 2013).

A Toxicidade Mínima / Dose Potencial Humano Fatal da Fenotiazina está próxima das classes de toxicidade 3 e 4, (onde: classe 3 significa “moderadamente tóxico”, em que a dose oral provável letal –humanos- é 0,5-5 g / Kg, para pessoa 70 kg -150 lb- e classe 4, que significa “muito tóxico”, onde a dose oral provável letal

para seres humanos é de 5-50 mg / Kg por pessoa, 70 Kg-150 lb). (Purchem Compounds 2013).

Fenotiazina Características (Número CAS:92-84-2; KEGG: D02601) - PURCHEM COMPOUNDS, 2013

A Fenotiazina também é conhecida como: 10H-fenotiazina, Feeno, tiodifenilamina, Phenosan, Phenthiazine, Agrazine, Antiverm.

**Propriedades: (Sigma-Aldrich):**

- *Fórmula molecular:*  **$C_{12}H_9NS$**
- *Massa molar:* **199,27 g/mol**
- *Aparência:* **escamas amarelas rômbricas ou placas em forma de diamante**
- *Densidade:* **1,3621**
- *Ponto de fusão:* **185 °C**
- *Ponto de ebulição:* **371 °C**
- **Solubilidade em água: 0,51 mg/L (20 °C)**
- *Solubilidade em Etanol:* **2 g/L**
- **Acidez (pKa): 2,53**
- *Índice de refração:* **1,63531**

As fenotiazinas apresentam diversos usos, como inseticidas, farmacêutica – antipsicótica (bloqueador da *dopamina*), anti-histamínica, analgésicos, sedativos, hipotensores, antieméticas, antibióticos, antiprotozoários, antisséptico (FROTA, 2003).

A fenotiazina pode sofrer decomposição fotoquímica. A exposição à radiação UV pode causar oxidação (foto-oxidação) e/ou quebra de ligação covalente (fotólise). Em compostos suscetíveis, a energia fotoquímica produz radicais livres, intermediários reativos, que podem perpetuar reações em cadeia e são catalisadores da fotólise na presença de metais divalentes e à temperatura. (FORMULÁRIO NACIONAL FAMACOPÉIA, 2011).

A fenotiazina pode sofrer hidrólise. A presença de água ou umidade é condição fundamental para ocorrência dessa reação que pode ser catalisada pelo pH, pela presença de cátions divalentes em soluções de baixos valores de pH e pela temperatura. É necessário estudar qual a faixa de pH em que o fármaco tem menor porcentagem de hidrólise e compatibilizar com o pH do produto, diminuindo a

velocidade com que ocorre essa reação (FORMULÁRIO NACIONAL FAMACOPÉIA, 2011).

## 2.5 BISFENOL A

O Bisfenol A é obtido pela combinação de duas moléculas de fenol com uma de acetona, em pH ácido e altas temperaturas; o bisfenol A (BPA) foi sintetizado, pela primeira vez, em 1891. Entretanto, sua comercialização industrial ocorreu apenas em meados de 1950, quando E.C. Dodds anunciou a produção de resinas epóxi, contendo BPA (DODDS, 2003; STAPLES *et al.*, 1998).

Em condições ambientais, o BPA é um sólido branco, comercializado na forma de pó ou cristais e a solubilidade em água é moderadamente alta (Solubilidade em água, a 25 °C: 120 mg.L<sup>-1</sup>). Os valores de partição entre octanol / água (log Kow - *Octanol-Water Partition Coefficient*: 3,4) e entre sólidos suspensos (log Koc - *Soil Organic Carbon*: 2,5 - 3,2) indicam a tendência deste composto em ser adsorvido em matéria orgânica. Sua pressão de vapor é considerada baixa (pressão de vapor a 25 °C: 5,3x10<sup>-9</sup> kPa) (DODDS, 2003; STAPLES *et al.*, 1998).

O Bisfenol A, de acordo com PURCHEM COMPOUNDS, 2013 apresenta as Características: (Número CAS: 80-05-7; PubChem: 6623; Número EINECS: 201-245-; Número RTECS: SL6300000).

O Bisfenol A também é conhecido como 4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano; BPA; 4,4'-(propano-2-ilideno) difenol; p, p'-isopropilidenobisfenol,; 4'-isopropilidenodifenol; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

Propriedades do Bisfenol A:

- Fórmula química: C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>
- Massa molar: 228,28 g/mol
- Aparência: Sólido. Flocos ou pó branco a castanho claro
- Densidade: 1,20 g/cm<sup>3</sup>
- Ponto de fusão: 155 a 156 °C
- Ponto de ebulição: 220 °C (500 Pa)
- Solubilidade em água: 300 mg/L
- Solubilidade: Solúvel em álcool
- log Kow para o BPA varia de 2,2 a 3,4
- Acidez - pKa 9.6 - 10.2

O Bisfenol A apresenta diversos usos, tais como em policarbonatos, vernizes e resinas epóxi - cascos de submarinos, tanques, cisternas, pontes de aço, tanques

de armazenamento (metal e concreto), motores elétricos, maquinário, construção de painéis, ferramentas, equipamentos de jardinagem, peças de automóveis, móveis de aço, latas (de alimentos e bebidas), latas revestidas (para xampu e spray para o cabelo), tubos desmontáveis, revestimentos de peças calafetadas em eletrodomésticos, compósitos utilizados para raquetes, pranchas de surf, capacetes, tubos, pás para turbinas eólicas, aviação, adesivos, tintas de impressão e outros usos.

LEYTON (2008) mostrou que o Bisfenol A (BPA) pode causar disrupção do sistema dopaminérgico, e causar hiperatividade, déficit de atenção e aumento da sensibilidade a medicamentos. O BPA pode causar também problemas neurológicos (Leyton, 2008), câncer de mama (Brinsken, 2008), crescimento da próstata (Prins, 2008), disrupção do sistema dopaminérgico (Prins, 2008) dentre outros. Estudo de Zoeller (2007) concluiu que o bisfenol A bloqueia os receptores do hormônio da tireóide.

Segundo ARAÚJO *et al.* (2006), o tempo de meia vida do BPA em águas superficiais é de 1 a 150 dias, e em águas subterrâneas, esse tempo pode dobrar.

CARWILE *et al.*, (2009) fez uma pesquisa onde os participantes que, ao longo de uma semana, beberam em garrafas de polycarbonato (comumente usado garrafas plásticas e mamadeiras), apresentaram um aumento de dois terços da substância química Bisfenol A (BPA) na urina. A exposição ao BPA, utilizado na fabricação de polycarbonato e outros plásticos, pode interferir com a reprodução e desenvolvimento, como também tem sido associada com doenças cardiovasculares e diabetes, em seres humanos. O estudo é o primeiro a demonstrar que beber em garrafas de polycarbonato aumenta o nível de BPA, na urina.

SASAKI (2012) demonstra que é possível retirar pequenas quantidades de Bisfenol A, em estações de tratamento de água e esgoto. GHISELLI (2012) avalia vários rios, estações de tratamento e diversos locais com água tratada na região de Campinas - SP, com valores relativamente elevados de Bisfenol A, provando que, mesmo após o tratamento na água potável distribuída, havia hormônios e potentes interferentes endócrinos, constatando a ineficiência do sistema de abastecimento em retirar o BPA e outros elementos nocivos à saúde.

Várias tentativas foram feitas para o tratamento de retirada da água dos desreguladores endócrinos, que incluem ultrafiltração, osmose reversa, polímeros,

aeração, como o caso do Bisfenol (BILA E DEZOTTI, 2007, NASCIMENTO *et al.*, 2000, SILVA A.L, 2009, DORN *et al.*, 1987).

## **2.6 OUTROS ESTUDOS**

### **2.6.1 TEORIA DE ADSORÇÃO MULTIMOLECULAR**

Segundo Ford *et al.* (2001), o termo adsorção pode ser empregado principalmente quando não se conhece o mecanismo de interação entre um íon e uma superfície sólida. A adsorção é um processo da interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios adsorventes. O termo "adsorção" indica que as moléculas se acumulam na camada interfacial, enquanto o termo "dessorção" designa o processo inverso (MCKAY, 1995). No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente (STUMM W and MORGAN JJ, 1996).

A adsorção pode ser química ou física. A adsorção física ocorre devido à ação de pequenas forças de atração ou pela ação das forças intermoleculares (por exemplo, interação de dispersão ou interação dipolo-dipolo), logo, a molécula do adsorvente não está presa à superfície podendo se mover pelo material fixador sendo, geralmente, reversível (ATKINS, 1999). O processo de adsorção permite a formação de complexos de metais de transição estáveis com a superfície organomodificada. A adsorção física é um processo natural, espontâneo e de baixo custo e que pode ser utilizado na remediação de metais em ambientes por eles contaminados. (AIROLDI e FARIAS, 2000).

No caso de adsorção química, as ligações são mais fortes e energia seria necessária para reverter o processo. Além da característica do adsorvente e adsorbato, a natureza da fase líquida, como pH e viscosidade, a temperatura e o tempo de contato podem afetar a adsorção de modo significativo. A adsorção química é a ligação de um adsorbato com a superfície do sólido, pelas forças cujos níveis de energia se aproximam aos da própria ligação química. (MUCCIACITO, 2006, ATKINS, 1999).

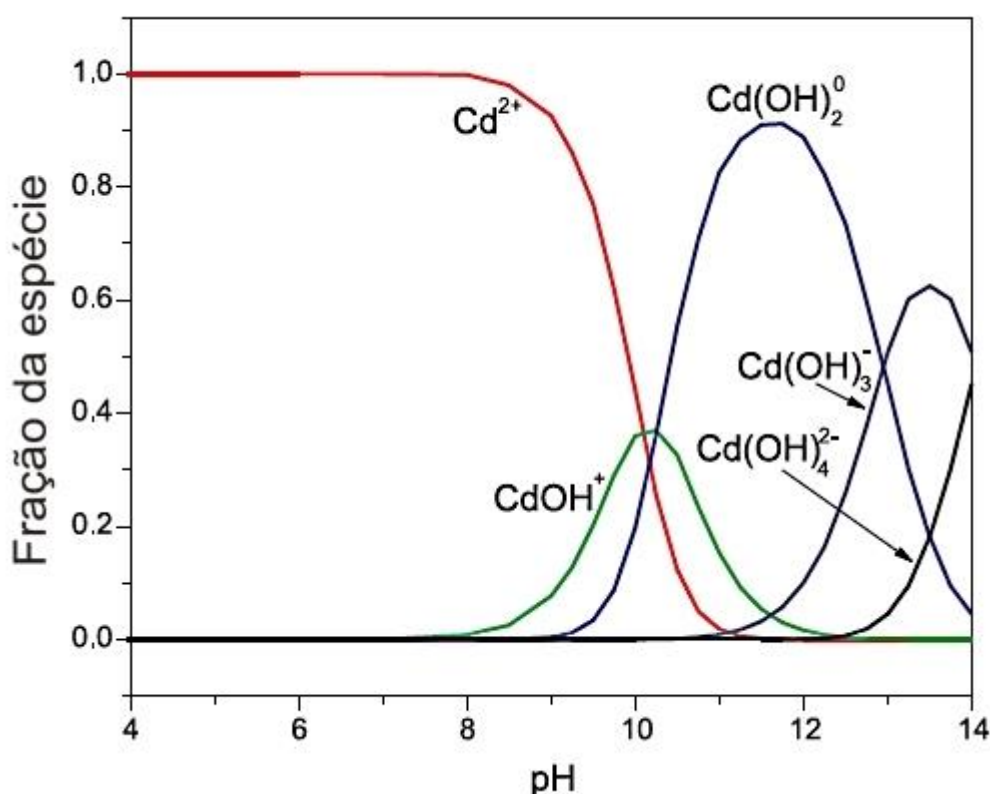
Será utilizado o termo “**adsorção**”, nesta tese, para a interação física de um adsorbato com a superfície do sólido ou material zeolítico, com possíveis interações químicas do tipo ligações fracas.

A adsorção de metais é, na maioria dos casos, uma adsorção físico-química. Pode haver a dessorção do íon metálico, recuperando o metal, mas dependendo da força da interação, não é processo fácil. Os íons metálicos são ácidos de Lewis, receptores de pares de elétrons de um ligante doador de elétrons que são base de Lewis. A teoria da complexometria está fundamentada em certa reversibilidade do sistema e no fato de que a constante de formação do complexo é uma medida da interação desta força de quelação do tipo de base de Lewis e, esta constante mede a força inversa para se fazer a descomplexação do metal em questão. (SILVA PHP et al., 2008, FRANCO et al, 2007). Por isso, o termo empregado para a adsorção físico-química entre os materiais contendo potenciais doadores de elétrons e os metais, será “**complexação**”.

A concentração dos metais Cd, Pb e Zn adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a equação:  $q = V (C_0 - C_f) / M$  onde  $C_0$  é a concentração inicial do metal (mg/L),  $C_f$  é a concentração final do metal (mg/L),  $V$  é o volume da solução do metal (L),  $M$  é a massa da zeólita ou do compósito (g). (KUNZ & PERALTA-ZAMORA, 2001).

## 2.6.2 ESTUDOS DE ESPECIAÇÃO DO CÁDMIO, CHUMBO E ZINCO E DIAGRAMAS DE POURBAIX

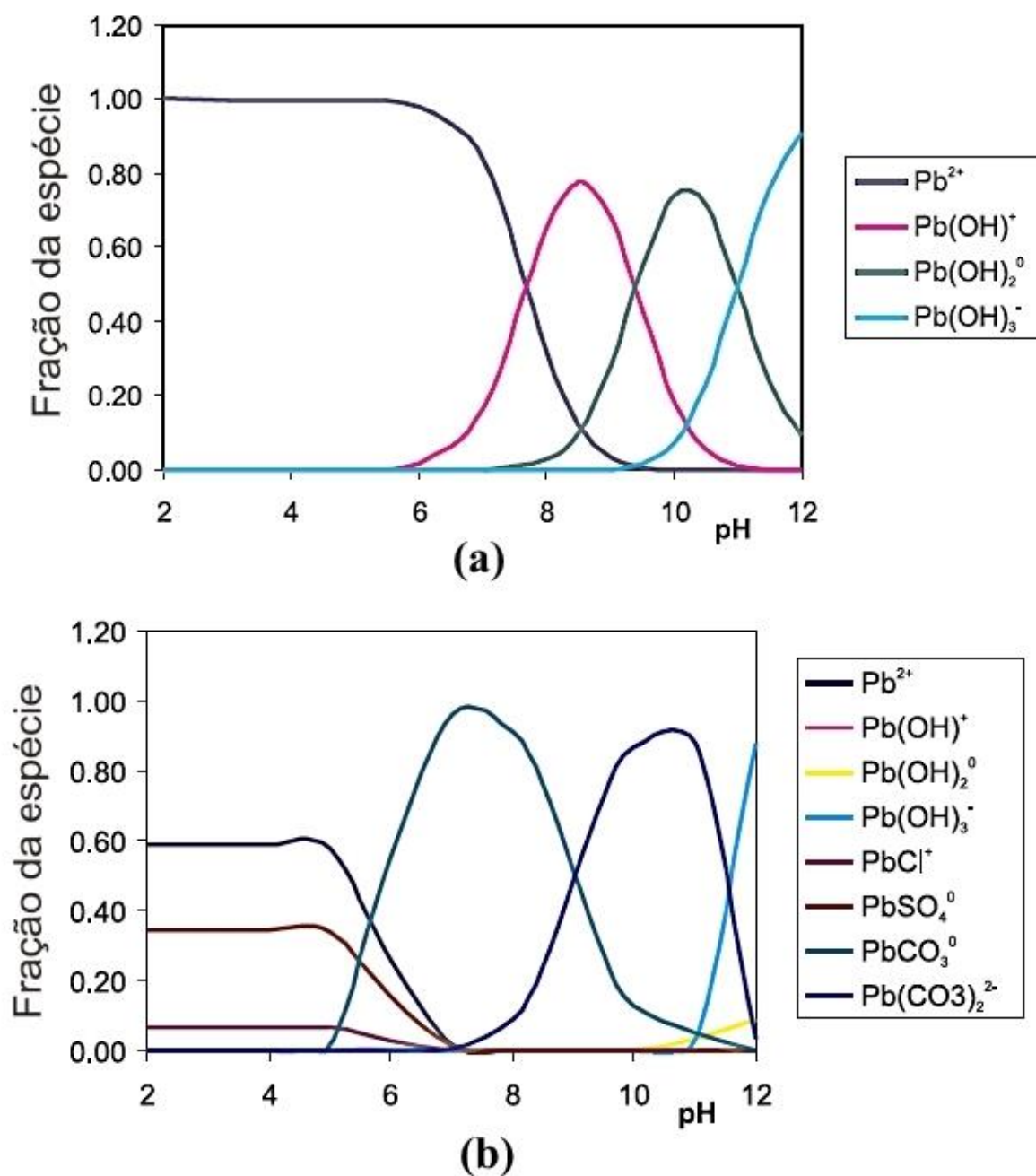
De acordo com FORD *et al.*, 2007, em uma solução de 100 ppm de  $Cd^{2+}$ , em água pura, os produtos de hidróxido de insolúveis de  $Cd^{2+}$  começam a formar após o pH 10, embora a primeira concentração significativa de hidróxido formado,  $CdOH^+$ , começa a formar-se em pH 8. Quando 100 ppm de  $Cd^{2+}$  estão presentes em uma solução contendo diversos ânions inorgânicos, os hidróxidos começam a se formar acima de pH 10. Assim, na competição do equilíbrio, o pH, onde os produtos de hidrólise insolúveis de  $Cd^{2+}$  são formados, são empurrados para pHs mais elevados. A figura 2 mostra a curva de especiação do cádmio (II), conforme estabelecido por FORD (2007).



**Figura 2.** Curva de especiação do Cd(II), em água pura, com concentração de 100 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$ , em função do pH, a 25°C (FORD *et al.*, 2007).

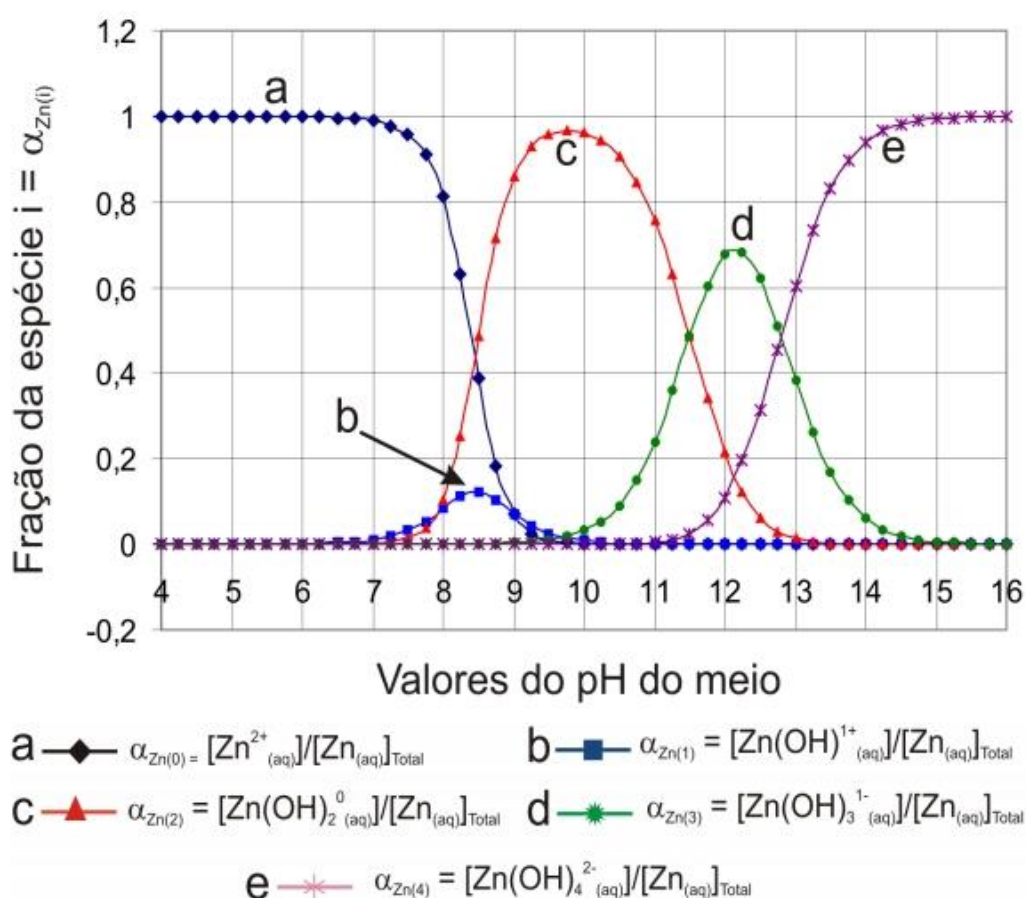
De acordo com FORD *et al.*, 2007, em uma solução de 100 ppm de  $\text{Pb}^{2+}$ , em água pura, os produtos de hidróxidos insolúveis de  $\text{Pb}^{2+}$  começam a formar após o pH 8, embora a primeira concentração significativa de hidróxido formado,  $\text{PbOH}^+$ , seja em pH 6. Quando 100 ppm de  $\text{Pb}^{2+}$  estão presentes em uma solução contendo diversos ânions inorgânicos, os hidróxidos começam a se formar acima de pH 7, embora comece a se hidrolisar em pH 6, de acordo com Ford *et al.*, 2007 (figura 3(a)). O chumbo poder formar complexos aquosos estáveis com  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HS}^-$  (FORD *et al.*, 2007). Em água pura, o chumbo está presente principalmente como  $\text{Pb}^{2+}$  abaixo de um pH de cerca de 7. Com o aumento do pH, as espécies  $\text{Pb(OH)}^+$ ,  $\text{Pb(OH)}_2^0$ , e  $\text{Pb(OH)}_3^+$  tornam-se dominantes sobre  $\text{Pb}^{2+}$ . A especiação inorgânica de chumbo na água, dependerá do pH, da concentração total de chumbo, e das abundâncias relativas e absolutas dos principais íons: ânions cloreto, sulfato e carbonato. O carbono orgânico dissolvido (DOC) também podem formar complexos estáveis com chumbo (FORD *et al.*, 2007). (ver figura 3(b))





**Figura 3. (a)** Especiação do íon  $Pb^{2+}$ , 100 ppm, em água pura a 25 °C, em relação ao pH (b) distribuição de espécies do íon  $Pb^{2+}$  em contato com outros ânions, 100 ppm (FORD, 2007).

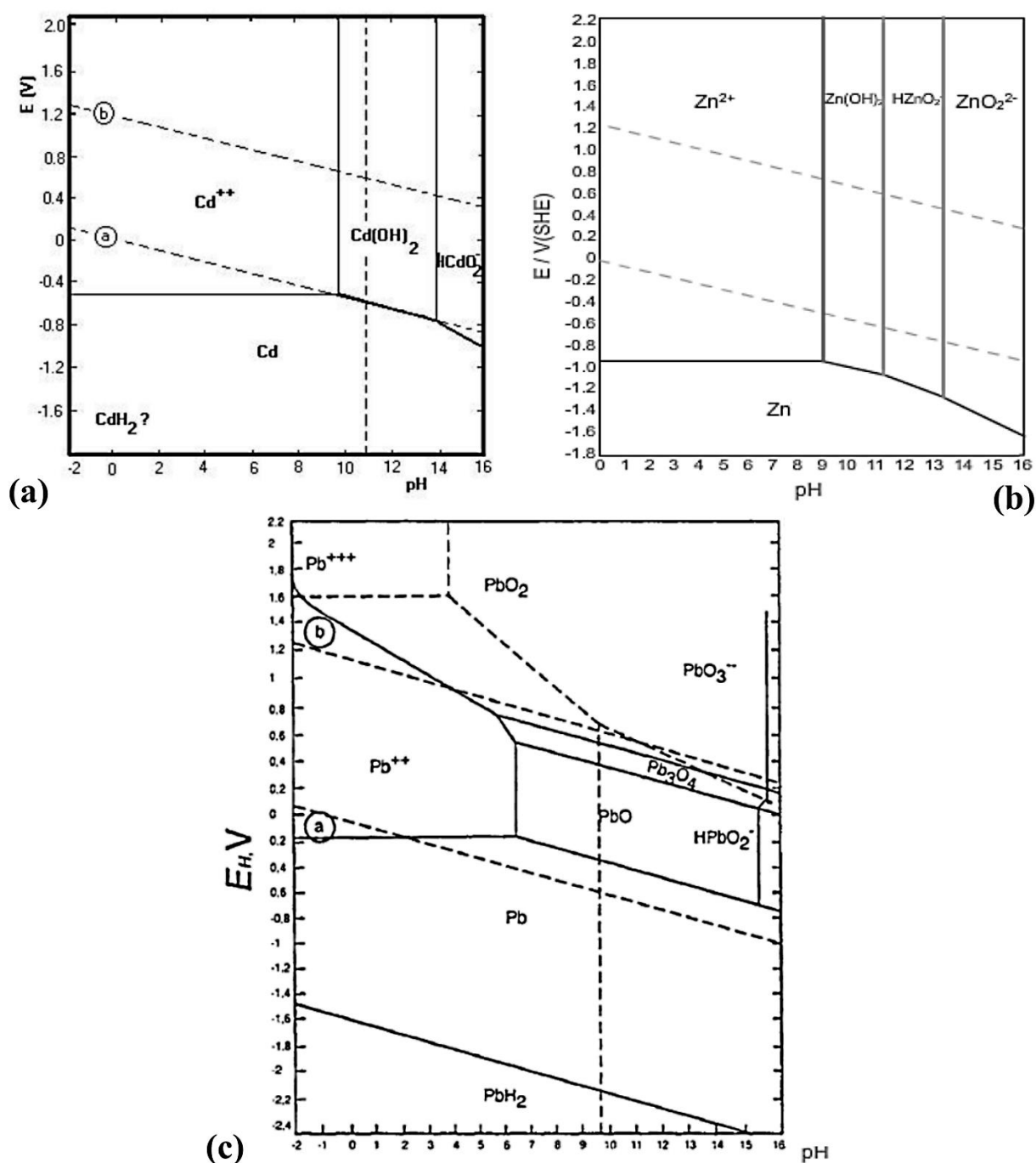
De acordo com LENZI *et al.*, 2011, em uma solução de 100 ppm de  $Zn^{2+}$ , em água pura, os produtos de hidróxidos insolúveis de  $Zn^{2+}$  começam a formar após o pH 8, embora a primeira concentração significativa de hidróxido formado,  $Zn(OH)_2^0$ , começa a formar-se em pH 7. Esta formação de hidróxido é a única insolúvel. As demais formações são solúveis. De pH 6 a pH 8 é formado  $Zn(OH)^{+1}$ . A figura 4 mostra a curva de especiação do zinco (II), conforme estabelecido por LENZI *et al.* (2011).



**Figura 4.** Especiação do íon  $Zn^{2+}$ , 100 ppm, em água pura a 25 °C, relativa ao pH (LENZI et al., 2011).

Quando 100 ppm de  $Zn^{2+}$  estão presentes em uma solução contendo diversos ânions inorgânicos, os hidróxidos de espécies insolúveis começam a se formar acima de pH 7. O  $Zn(OH)_2$ , em solução aquosa, no pH7, está em equilíbrio com as espécies  $Zn^{2+}$  e  $Zn(OH)^{+1}$ , de acordo com PALAZHCENKO, 2012 e LENZI *et al.*, 2011. ODOBAŠIC (2013) confirma a presença das três espécies, em pH 7. Mesmo em pH7, a maior parte do zinco, encontra-se sob a forma de  $Zn^{2+}$ .

Embora o sistema Pourbaix, em potencial zero, seja mais simples, quimicamente do que a especiação por complexos, onde cada curva depende da concentração e temperatura, o diagrama de Pourbaix permite observar as condições de pH em que ocorre oxidação, algumas das formas de hidrólise, as formas de oxidação, e o ambiente de passivação. Com isso, pode-se formular táticas de preservação contra corrosão do material em questão. A figura 5 mostra equilíbrio potencial-pH a 25 °C, para os sistemas (a) cádmio-água (b) zinco – água e (c) chumbo – água.



**Figura 5.** Diagrama de Pourbaix, equilíbrio potencial-pH a 25 °C, para os sistemas (a) cádmio-água (b) Zinco – água e (c) chumbo – água (POURBAIX, 1963).

De acordo com BARD (1973), a figura 5(a) mostra que o cádmio se dissocia, em pH ácido e neutro, formando o íons  $\text{Cd}^{2+}$ , o qual se transforma em hidróxido insolúvel, branco entre o pH 10 a 13. Dissociação semelhante é vista para o zinco e para o chumbo e na formação da especiação de complexos, notam-se outras formas de compostos, por reação de hidrólise da água. Como o trabalho é voltado para a área de remediação em água, optou-se pelas explicações voltadas para a

complexometria, por serem mais completas para esta área. Porém, o diagrama de Pourbaix se torna uma ferramenta importante para a recuperação dos íons metálicos e da própria zeólita.

### **2.6.3 POTENCIAL ZETA**

A magnitude do potencial zeta dá uma indicação da estabilidade do sistema coloidal. Se todas as partículas em suspensão têm um grande potencial zeta positivo ou negativo, em seguida, eles tendem a repelir cada uma em relação a outra dando uma tendência para flocular (ZETASIZER, 2004, FAIRHURST, part 1, 2013, FAIRHURST, part 2, 2013).

A linha geral da divisão entre suspensões estáveis e instáveis é feito geralmente em torno de +30 mV e -30 mV (FAIRHURST, part 1, 2013, FAIRHURST, part 2, 2013). As partículas com potencial zeta mais positivo do que +30 mV ou mais negativo do que o valor de -30 mV são normalmente considerados estáveis.

### **2.6.4 ANÁLISE TÉRMICA**

Termogravimetria (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG) e análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são técnicas que permitem obter informações com respeito à variação de massa, estabilidade térmica, água livre, água ligada, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, espectros de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc. Estas curvas mostram que, uma diminuição da razão de aquecimento provoca uma diminuição acentuada nas temperaturas de decomposição aparente e na temperatura na qual a reação se completa. As reações rápidas e irreversíveis são bem menos afetadas que as reações lentas e irreversíveis. A razão de aquecimento, também pode influenciar na maior facilidade de detecção de compostos intermediários. Curvas TG, obtidas em atmosfera dinâmica, um gás inerte é utilizado como gás de purga para remover os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica, tomando-se o cuidado do gás de purga não ser o mesmo que o liberado, para não afetar a própria curva. A razão de aquecimento, também pode influir na maior facilidade de detecção de compostos intermediários (IONASHIRO, 2004)

A quantidade de água dessorvida está relacionada com o número de cátions de compensação na estrutura da zeólita (COVARRUBIAS *et al.*, 2006).

### 2.6.5 CROMATOGRAFIA

O processo cromatográfico consiste na separação dos componentes de uma mistura entre uma fase móvel e uma fase estacionária. No caso da cromatografia gasosa a fase móvel é um gás e na cromatografia líquida, um solvente. Na cromatografia líquida a fase estacionária é constituída de partículas sólidas empacotadas em uma coluna, a qual é atravessada pela fase móvel. As forças físicas e químicas são as que atuam entre os solutos e as duas fases são responsáveis pela retenção dos solutos sobre a coluna cromatográfica. (DEGANI, 1998, ARGENTON A., 2010, RIBANI *et al.*, 2004).

As variáveis que afetarem as forças intermoleculares podem influenciar o grau de separação obtido pela passagem dos solutos através da coluna cromatográfica. (COLLINS, 1988).

Existem vários tipos de cromatografia. Na cromatografia líquida clássica o recheio da coluna é utilizado geralmente apenas só uma vez porque parte da amostra se adsorve de forma irreversível. O enchimento da coluna deve ser repetido para cada separação. A vazão de eluente na cromatografia líquida clássica é promovida pela ação da gravidade e as frações individuais da amostra são coletadas manualmente ou através de um coletor de frações. As separações podem demorar várias horas e a detecção e a quantificação das frações são realizadas por análise manual.

Na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, é utilizada uma coluna fechada, reaproveitável. Essas colunas são muito eficazes e é necessário empregar sistemas de bomba de alta pressão (até 400 bars) que fazem a fase móvel migrar a uma certa velocidade através da coluna. A vazão da fase móvel é controlada facilmente, resultando em operações mais reprodutíveis. Vários tipos de detectores, que podem ser colocados na saída da coluna, proporcionam uma identificação e quantificação continua dos componentes da amostra. A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência é um método ideal para a separação de espécies iônicas ou macromoléculas de interesse biológico e produtos naturais lábeis, bem como uma imensa variedade de outros compostos de alta massa molecular e/ou baixa estabilidade térmica

(COLLINS C. H. 1988). Os recheios das colunas na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Sólidos podem ser rígidos, semi-rígidos ou não rígidos. Os recheios rígidos a base de sílica são os mais usados e podem resistir a pressões altas, o que pode proporcionar em um enchimento mais estável e colunas mais eficientes com partículas menores. Para os sólidos semi-rígidos são geralmente constituídos de partículas porosas de poliestireno com divinilbenzeno. O semi-rígido tem sido usado para altas pressões (até 350 bars). (ARGENTON A., 2010, RIBANI *et al.*, 2004). O maior interesse no semi-rígido atualmente é para aplicações na CLAE por exclusão com fase móvel orgânica; contudo eles também são usados na troca iônica. Para obter uma distribuição homogênea do recheio em toda extensão da coluna, o que aumenta a eficiência da separação, as partículas devem ter a menor variação de diâmetro possível. As partículas esféricas são melhores do que as irregulares.

Na cromatografia gasosa é necessário que a amostra seja suficientemente volátil para que seja possível passar através da coluna sob a forma de vapor, e estável termicamente para não haja decomposição nas condições de separação. Os métodos de detecção utilizados em CG são mais rápidos e sensíveis, a aparelhagem mais fácil de ser manipulada e em geral mais barata.

A cromatografia líquido-líquido se baseia na competição que existe entre moléculas da amostra e as da fase móvel em ocupar os sítios ativos na superfície de um sólido (fase estacionária).

Os componentes orgânicos Bisfenol A e Fenotiazina podem ser analisados por cromatografia para a análise de adsorção. O melhor método é o de quantificação com padronização externa e análise isocrática.

O modo de análise isocrática é quando a composição da fase móvel permanece inalterada durante todo o processo cromatográfico (ADÃO D, 2012). A análise isocrática é indicada para análise o compostos específicos, como a Fenotiazina e o Bisfenol A.

A parte chamada de fixa é a fase estacionária e a parte chamada de móvel, também recebe o nome de eluente. Outro fator importante é a polaridade dos componentes da sua amostra. Os componentes somente irão interagir, com a fase estacionária ou com a fase móvel, sendo que na maioria das vezes, a fase móvel é mais apolar do que a fase estacionária.

Os padrões de referência não compendiais são substâncias com elevado teor de pureza, que podem ser obtidas através de um esforço razoável e devem ser

cuidadosamente caracterizados para garantir sua identidade, potência e pureza. A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada muito raramente é conhecida a priori, (RIBANI *et al.*, 2004) e por isso é necessário se fazer uma curva de calibração (ver figura 31).

Na escolha do detector (COLLINS E GUIMARAES, 1988, SKOOG e LEARY, 1992), o índice de refração é um dos parâmetros importantes da fase móvel. A polaridade é um outro fator importante, pois possibilita a habilidade que um solvente tem de atuar em combinação com as interações moleculares de van der Waals, dipolo induzido, ligações de hidrogênio e dielétricas. A força do solvente aumenta com a polaridade na partição, com fases normais, e em adsorção enquanto que, em fase reversa, a força do solvente diminui com o aumento da polaridade.

Dos solventes miscíveis, a água, a acetonitrila e o metanol possuem índices de refração satisfatórios para operação com misturas. Verifica-se que, quanto maior a diferença entre o índice de refração da substância a ser analisada e o da fase móvel, menor será o valor da quantidade mínima detectada, maior é a sensibilidade. (COLLINS E GUIMARAES, 1988, SKOOG e LEARY, 1992)

#### **2.6.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)**

O Microscópio Eletrônico de Varredura é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. O MEV utiliza um feixe de elétrons, de pequeno diâmetro, para explorar a superfície de uma amostra, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. A imagem formada a

partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ( $< 50$  eV), e podem formar imagens com alta resolução. A imagem gerada pelos elétrons retroespalhados pode fornecer informações em relação ao contraste, uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) e também uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (DEDAVID et al., 2007).

A metalização de ouro produz micrografias com alto contraste e com melhor resolução, mas às vezes eles podem ser escurecidas e podem esconder detalhes finos (HUO *et al.*, 2012). Além disso, não é possível diferenciar estruturas metálicas, mas é possível analisar as diferenças da superfície, entre as amostra, nestas amostras metalizadas.

A espectroscopia de energia dispersiva (energy dispersive X-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório na caracterização microscópica de materiais. Quando um feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron.

Os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, no ponto de incidência do feixe, podendo-se determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. Além da identificação dos elementos, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados. (DEDAVID et al., 2007).

A técnica analítica de MEV com EDS e Mapas, pode substituir outras análises, como o RAMAN, onde de uma forma diferente, pode-se analisar as ligações químicas de uma molécula. A espectroscopia RAMAN é uma técnica que usa uma fonte de laser, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. O efeito Raman possibilita



obter informações sobre a composição química do objeto em análise a partir dessa diferença de energia. Isto pode gerar uma assinatura da composição química de cada material irradiada.

Na técnica analítica de MEV com EDS, os elétrons gerados pelo emissor de elétrons são acelerados e irradiam a amostra. Os elétrons tem uma energia cinética proporcional à tensão de aceleração. A energia cinética dissipada dentro da amostra gera sinais característicos do espécie. Os raios X característicos são as informações utilizadas para a análise EDS. Se os elétrons incidentes tem aceleração suficiente e, em seguida, tem energia suficiente para atacar um elétron da camada interior do átomo, ele vai fazer um buraco de elétron. Um elétron da camada externa vai cobrir o buraco gerado e, em seguida, vai emitir raios-X característicos, que têm energia diferente para cada elemento, e a intensidade será proporcional à concentração do elemento. Quando é emitido um raio X contínuo os elétrons primários desaceleram pelo forte campo elétrico existente perto de núcleo atômico. O contínuo raios-X tem uma energia correspondente a da energia cinética perdida na desaceleração. Isto será observado pelo EDS no fundo do espectro (ENERGY TABLE, 2015).

De acordo com a tabela de energia para análise de EDS (ENERGY TABLE, 2015), os valores de sinais característicos de espécie observados são de 3,133 keV (na camada  $L\alpha$ ), para o cádmio, 8,630 keV (na camada  $K\alpha$ ) e 1,012 keV (na camada  $L\alpha$ ), para o zinco e para o chumbo, 10,550 keV (na camada  $L\alpha$ ) e 2,343 keV (na camada M).

#### **2.6.7 IDENTIFICAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS NO INFRAVERMELHO**

De acordo com SILVERSTEIN et al. (1979), a radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4000 e 666  $\text{cm}^{-1}$ . Cada molécula possui em espectro característico no infravermelho e certos grupos de átomos dão origem a certas frequências. É a presença destas bandas que permite fazer a correta identificação de estruturas. A radiação de frequência menor do que 100  $\text{cm}^{-1}$ , quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação molecular. Já a radiação de 10.000 a 100  $\text{cm}^{-1}$  converte-se em energia de vibração molecular. Existem dois tipos de vibrações moleculares,

deformações axiais e deformações angulares, que podem aparecer no “plano” ou fora dele, de forma simétrica ou assimétrica. As vibrações de deformação angular sofrem frequentemente um acoplamento, como, por exemplo, a deformação gerada na ligação C-H nos anéis de aromáticos.

Para que haja uma interação efetiva de acoplamento, as vibrações devem pertencer a mesma espécie de simetria, deve haver um forte acoplamento entre as vibrações de deformação axial, onde a interação será maior quanto mais próximas são as frequências de absorção de cada um dos grupos acoplados. Também pode ocorrer se a ligação envolvida na deformação axial for um dos lados do ângulo que varia a deformação angular, onde este acoplamento de deformação angular seja uma ligação em comum. Este acoplamento perde importância quando os grupos estão separados por um ou mais átomos com vibrações mutuamente perpendiculares.

As pontes de hidrogênio intermoleculares envolvem a associação de duas ou mais moléculas do mesmo ou de compostos diferentes, e as bandas características perdem força característica com a diminuição da concentração.

O acoplamento de dois modos vibracionais irá produzir dois novos modos de vibração, com frequência mais alta e mais baixa, podendo ter ausência de interações. Pode ocorrer acoplamento entre as vibrações fundamentais e harmônicas (Ressonância de Fermi), onde os níveis vibracionais envolvidos sejam de mesma espécie de simetria e que os grupos que interagem se localizem na mesma molécula (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

Instrumentos de infravermelho, consistem de cinco seções principais: fonte de radiação, área da amostra, fotômetro, monocromador e o detector.

Na interpretação dos espectros, para que este se torne confiável, é necessário que seja resolvido e que tenha razoável intensidade. Também o espectro deve ser de composto puro. O espectrofotômetro deve ser calibrado e o cuidado com as amostras deve ser redobrado. Como estas técnicas são relativas, a interpretação é feita através de comparação com outros espectros e a extrapolação dos resultados é feita através de estudos de cartas, tabelas e outros resultados obtidos por pesquisadores.

Algumas bandas e grupos funcionais podem ser identificados: as bandas entre  $1040 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à ligação Si-O (GAURAV *et al.*, 2013, ALBERT *et al.*, 1998) e deformação angular de Si-O na faixa de  $523 - 525 \text{ cm}^{-1}$ . Moléculas de

água presentes em três tipos de vibração: alongamento simétrico e assimétrico e deformação angular do grupo H-O-H (XU *et al.*, 2000). As bandas entre 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à deformação angular do H-O-H e as bandas entre 3100 - 3700  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento do grupo O-H (BALA *et al.*, 2000). A BCD é identificada através de bandas características. Os espectros de FTIR de CD são caracterizadas por bandas intensas em 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ , devido à vibração de alongamento OH, enquanto que a vibração do CH e grupos  $-\text{CH}_2-$  aparece na região de 2.800-3.000  $\text{cm}^{-1}$  (NICOLESCU *et al.*, 2010)

## 2.6.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX

Algumas vezes as análises químicas convencionais não conseguem distinguir os diferentes tipos de estruturas de carbono e suas proporções presentes em cada amostra. Pode-se considerar que os materiais de carbono possuem dois tipos de estruturas: carbonos na forma cristalina (grafítico) ou amorfa. A técnica de DRX foi utilizada para determinar a dimensão de formação cristalina ou amorfa de carbono presente nas amostras estudadas (LU, 2001).

A difração de raios-X (DRX) demonstra a interação entre o feixe incidente e os elétrons de átomos de um determinado material, bem como o espalhamento e o arranjo espacial, como características cristalinas, de acordo com a Lei de Bragg. Cullity (1967) e Klug e Alexander (1954) avaliam que as informações que geram os difratogramas são afetadas pela sobreposições dos planos de reflexões. Porém também são afetadas por efeitos físicos, instrumentais, características da amostra.

A difração de raios-x é uma ferramenta de mapeamento da organização atômica, viabilizando a observação e o acompanhamento da morfologia dos materiais próximos à escala atômica (RIET, 2003).

Esta técnica analítica permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nas cinzas de carvão que serviram de material de partida para a síntese da zeólita (ZFA), que foi posteriormente modificado com  $\beta$ -ciclodextrina. Em difratogramas DRX, de acordo com Izidoro *et al* (2012) e Saidi *et al* (2013), é possível avaliar espécies de quartzo cristalino ( $\text{SiO}_2$ ) e mulita ( $\text{Al}_{4,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_{9,78}$ ) em espécies principais e secundárias, tais como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e os mesmos estudos mostraram que cinzas volantes de carvão geradas em usinas, no Brasil, têm diferentes características mineralógicas.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### a) REAGENTES

Todos os reagentes utilizados para estudos experimentais foram de grau analítico.

- BCD (Aldrich - EUA, MW = 1135,01 g/mol) foi utilizada sem purificação adicional;
- A zeólita ZFA foi obtida a partir de amostras de cinzas de carvão coletadas, em filtro de mangas de uma planta de Usina de carvão, localizada na cidade de Figueira, no Estado do Paraná, Brasil.
- Foram utilizados sistemas de água ultra-pura, ou Millipore Milli-Q no IPEN e água bidestilada e desionizada, do Laboratório de Equilíbrio Químico, UFPR.
- As soluções de água e  $\text{Cd}^{2+}$  foram padronizadas para serem utilizadas para os testes de remediação. Solução de 8, 20, 50 mg/L e 220 g/L foram feitas a partir de um sal P.A. de cloreto ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich - EUA, PM = 228,35 g/mol) da Titrisol® (Merck, Alemanha) foi diluído para fazer uma solução aquosa padrão de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HCl}$  (ambos os ácidos Merck, Alemanha).
- Foram preparadas soluções de 8, 20, 50 ppm para o  $\text{Pb}^{2+}$ , feitas a partir de um sal p.a. de cloreto ( $\text{PbCl}_2$  - 99,999%, Sigma-Aldrich - EUA, PM = 278,116 ppm), e 50, 100 e 200 ppm de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{ZnCl}_2$  -  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich - EUA, PM = 136,30 ppm). Foram utilizados sais de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  da Titrisol® (Merck, Alemanha) que foram diluídos para fazer soluções aquosas padrão de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , com  $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  (ambos os ácidos Merck, Alemanha).
- Também foi avaliada a efetividade das zeólitas frente a mistura dos três íons  $\text{Cd}^{2+}$ , 50 ppm  $\text{Pb}^{2+}$ , 50 ppm e  $\text{Zn}^{2+}$ , 50 ppm, em água bidestilada e na água do rio Iguaçu.
- Foram preparadas soluções de 60 ppm, 70:30, 50:50, 30:70 e 05:95 álcool absoluto/água, para a fenotiazina ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$  99,5% Merck, Alemanha PM=129,6 g/mol).
- Foram preparadas soluções de 60 ppm, para a Bisfenol A - BPA ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$  99,1% Merck, Alemanha PM= 228,28 g/mol) .

## **b) AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU**

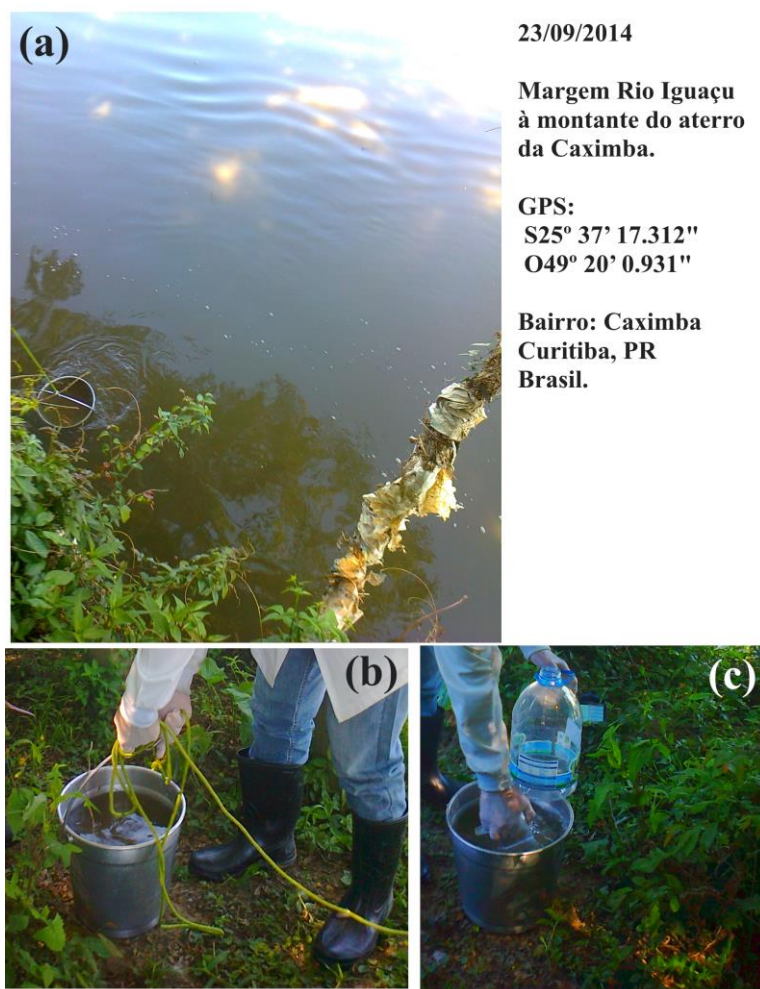
Para a retirada da água do rio Iguaçu, a idéia primária era retirar o efluente (chorume) que saísse diretamente do aterro sanitário da Caximba, para analisar e fazer a remediação. Porém o mais próximo que foi possível foi coletar a água à montante do aterro sanitário.

O aterro sanitário da caximba, de acordo com SMMA - Secretaria Municipal do Meio Ambiente - Departamento de Limpeza Pública, a operação do Aterro Sanitário foi iniciada em 20/11/1989, localizado ao sul do Município de Curitiba, no bairro da Caximba. A área total do aterro sanitário é de 1.015.000m<sup>2</sup>, sendo que a área para disposição de resíduos totalizou aproximadamente 439.540 m<sup>2</sup>.

Quando encerrou suas atividades em 31/10/2010, o aterro sanitário de Curitiba, recebia diariamente, em média, 2.400 toneladas de resíduos sólidos urbanos atendendo Curitiba e Municípios da Região Metropolitana.

Ao longo da vida útil, o aterro sanitário de Curitiba recebeu 12.133.794,80 toneladas de resíduos sólidos urbanos. Atualmente são usados os serviços de manutenção; tratamento do percolado (chorume) e monitoramento ambiental e geotécnico. O endereço: Estrada Delegado Bruno de Almeida, 0, bairro Caximba, Curitiba – PR.

O Ponto de coleta da água para análise foi o Rio Iguaçu, a montante do ponto de lançamento do chorume aterro sanitário caximba, elevação 890m, utilizado um GPS: S-25° 37' 17.312", O-49° 20' 0.931". A figura 6 mostra como foi feita o sistema de coleta. A figura 6(a) mostra a vista da margem e local onde foi feita a coleta. A figura 6(b) mostra o balde com a água retirado diretamente do rio Iguaçu. A figura 6(c) mostra a passagem da água para o recipiente plástico.



**Figura 6.** Processo de coleta da água do rio Iguaçu: (a) vista da margem e local onde foi feita a coleta (b) retirada do balde (c) passagem da água para o recipiente plástico.

### 3.2 METODOLOGIAS

A composição mineral de amostras de sólidos foi determinada por difração de raios-X (DRX), num difractômetro Bruker D8, previamente equipado com um tubo de  $\text{CuK}\alpha$ . Uma corrente de 30 mA e uma voltagem de 40 kV foram empregados. Os dados de DRX foram coletados na variação  $2\theta$  de 5-70°. A composição química das cinzas de carvão, da zeólita ZFA e do compósito CDZFA-1, foi determinada por ensaios de fluorescência de raios X (XRF), utilizando um equipamento Rigaku RIX-3000.

O comportamento térmico foi feito com a análise simultânea de DTG - DSC num equipamento TA Instrument, modelo SDT-Q 600, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min em ar (20 ml/min) até 1200 °C. Para as amostras, foram utilizados cadinhos de alumina com 20 mg de amostra. A transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared - FTIR) (FTIR Nicolet Nexus 670-870) foi feita com KBr e a curva obtida trabalhada foi para a região de comprimento de onda de 4000-400 nm.

As medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizados em equipamento ASAP 2010, Micromeritics Instrument Corp., usando gás  $\text{N}_2$  a 77 K. As amostras foram desgaseificadas, sob vácuo a 50 °C, por 12 h antes de efetuar a medição. As áreas de superfícies foram calculadas com os dados de isotérmica de sorção, utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Phan *et al.*, 2002), na gama de pressões relativas,  $P/P_0 = 0,003-0,3$ .

Para os espectrogramas fotoelétricos (XPS) foi utilizado um espectrômetro Fisons MT500, equipado com um analisador de elétrons hemisférico (CLAM2) e uma fonte de raio X,  $\text{Mg K}\alpha$ , operada a 300 W. A pressão residual na câmara de análise foi mantida abaixo de  $10^{-8}$  Torr, durante aquisição de dados. A energia residual foi de 20 eV, que é típica para estas condições de alta resolução. As intensidades foram estimadas através do cálculo da área sob cada pico, após subtração do branco e ajuste da curva experimental, a uma mistura de Lorentz e de linhas de Gauss, para proporção variável. A precisão das energias de ligação foi determinada, fazendo-se referência ao pico C1s, em 285 eV.

Zeta-potencialidades e pontos isoelétricos (IEP) foram medidos usando um equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS, onde  $0,0080 \pm 0,0001$  g de amostra sólida foi diluída em 50 ml de água destilada e, em seguida, as suspensões foram agitadas

com um banho de ultra-som (ultrasom H-D, JP Selecta, Espanha), a 40 °C, durante 60 min. As medições do potencial Z foram realizados à temperatura ambiente.

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por equipamento Field Emission Gun, onde a Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV foi operada a 25 keV e o EDS (Energia dispersiva de raios-X no equipamento JEOL JSM-6360 INSTRUMENT, e operada a 15 keV.

Nas micrografias por MEV, foram feitas de duas formas: primeiramente as amostras foram avaliadas sem metalização (para análise de metais e insolúveis) e depois, as amostras foram metalizadas com ouro. Antes de serem metalizadas, as amostras foram analisadas com EDS, nas condições: tempo: 70,0 seg, Acc.Voltage: 15,0 kV, 1,5 kx, Take Off Ângulo: 34,9 ou 34,1 graus.

As concentrações do cátion  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica com chama, pelo equipamento AAS (SprectrAA 220FS - espectrômetro de absorção atômica - VARIAN), pelo LACAUT – UFPR, usando um padrão Titrisol®, Merck, Alemanha, de  $\text{Cd}^{2+}$  para as curvas de calibração, depois de diluições adequadas.

Para os ensaios de cromatografia, foi utilizado o cromatógrafo Agilent 1100, com Sistema composto por bomba quaternária, detector DAD, Forno de colunas e degasser. Na Fase Móvel foi utilizada a composição de acetonitrila e água na proporção de 60:40. Foi utilizado o modo de eluição isocrático. Coluna: Zorbax Eclipse C18 (150 mm X 4,6 mm, tamanho da partícula de 5  $\mu\text{m}$ ); Temperatura da coluna: 40°C; Fluxo da Fase Móvel: 1,0 mL/min Volume de injeção: 20  $\mu\text{L}$ . Foi feito o monitoramento nos comprimentos de onda de 230 nm, para o Bisfenol-A (SODRÉ *et al.*, 2007) e 250 nm para a Fenotiazina (Junqueira, 2007). O software utilizado para o cálculo das concentrações foi o *Chemistation* A.09.10. A identificação foi realizada comparando os tempos de retenção dos picos obtidos para o padrão e para as amostras, analisadas sob as mesmas condições experimentais.

### 3.2.1 SÍNTESE DE ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO (ZFA)

A zeólita foi preparada por tratamento hidrotérmico alcalino convencional de cinzas volantes de carvão (CFA). A zeólita foi sintetizado por ativação hidrotérmica de 20 g de CFA, a 100 ° C em 160 mL de NaOH (MERCK, Alemanha). 2 mol/L de solução, durante 24 h. Em seguida, a suspensão foi separada por filtração com um



papel de filtro quantitativo. O material zeolítico (ZFA) foi repetidamente lavado, com água desionizada, até que o pH da água de lavagem de  $\sim 11$  e secou-se, a  $80^\circ\text{C}$ , durante 12 h, de acordo com a literatura (HENMI, 1987).

### **3.2.2 SÍNTESE DO COMPÓSITO DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA POR BCD (CDZFA)**

ZFA sólido foi adicionado a vários beakers, contendo soluções aquosas de BCD, em diferentes concentrações (g/L; consultar a Tabela 4). Cada mistura foi agitada num agitador termostático, mecânico ( $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ; 120 rpm), durante 7 h. Cada suspensão foi filtrada e os produtos sólidos obtidos foram secos ao ar ambiente. Os sólidos obtidos que foram considerados para estudos posteriores: volume de solução de BCD 20 g/L e 2 g/L. Os compósitos obtidos foram nomeados como CDZFA-1 (ensaios de remediação) e CDZFA-7 (espectros FTIR) foram os únicos que foram melhor estudados.

### **3.2.3 ENSAIO DE TEMPO ÓTIMO DE REMEDIAÇÃO**

Os tempos ótimos de remediação foram avaliados para a zeólita ZFA e para o compósito CDZFA1.

Uma amostra com massa precisa de 0,1000 g de zeólita ZFA foi agitada com 20 ml de solução aquosa contendo íon  $\text{Cd}^{2+}$ , em pH 5, durante 1 h, a uma concentração de 50 ppm (o mesmo procedimento foi feito para o compósito CDZFA-1, no lugar da zeólita ZFA). Foram avaliados os tempos de 15, 30 minutos, 1 e 2 horas, simulando o tempo em que o material zeolítico ficaria em uma estação de tratamento de águas (de 1 a 2 horas). As soluções de todos os ensaios de remediação foram filtrados em papel de filtro malha tipo quantitativo e os sólidos foram secos numa estufa ( $35^\circ\text{C}$ , por 1 hora) e depois à temperatura ambiente, por 2 dias. Os filtrados obtidos foram adequadamente armazenados e as concentrações remanescentes de  $\text{Cd}^{2+}$  foram determinadas por AAS. Todos os estudos de remediação foram feitos no mínimo, em duplicata. As concentrações remanescentes obtidas por AAS em cada tempo escolhido, para a zeólita ZFA e para o compósito CDZFA estão mostrados na tabela 2.

**Tabela 2.** Avaliação do tempo ótimo de complexação, zeólita ZFA e compósito CDZFA

Avaliação por Tempo		
pH 5	ZFA-49.430ppm	CDZFA-49.430ppm
Cd 15 min	8,24	7,37
Cd 30 min	1,42	1,08
Cd 1 h	0,66	0,38
Cd 2 h	0,62	0,37

Como não houve uma variação significativa do tempo de 1 para 2 horas na concentração do íon  $\text{Cd}^{2+}$ , foi estabelecido como o tempo ótimo para as remediações, 1h.

### 3.2.4 ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO

#### a) Cádmio

Técnicas anteriores de remediação, na literatura, definiram o procedimento inicial adotado neste trabalho (BONNE *et al.*, 2007, FRANCO *et al.*, 2007).

Uma massa precisa, 0,1000 g de ZFA, foi agitada com 20 ml de solução aquosa, utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{Cd}^{2+}$ , com valores de 8, 20, 50 ppm e 220 g/L, durante 1h ( o mesmo procedimento foi feito para o compósito CDZFA-1, no lugar da zeólita ZFA). A concentração de 200 g/L foi usada para simular um derramamento ambiental e também para testar o limite da remediação do compósito obtido. A fim de avaliar o efeito do pH da solução na complexação de íons metálicos, as experiências foram iniciadas em pH inferior a 2 por adição de  $\text{HNO}_3$ , 1 mol/L, e, em seguida, foram adicionados todos os outros reagentes. Depois disso, diferentes pHs foram obtidos (pHs 4, 5, 6, 7, 7,5, 8, 9 e 10), utilizando 1 e / ou 0,1 mol/L de KOH, enquanto as outras condições foram as mesmas. Os sólidos de todos os ensaios de remediação foram filtradas sobre papel quantitativo e secos em estufa (35 °C, durante 1 hora) e depois à temperatura ambiente durante 2 dias. Os filtrados obtidos foram adequadamente diluídos com solução aquosa de ácido nítrico (0,1 mol/L) e concentrações remanescentes de  $\text{Cd}^{2+}$  foram determinadas por AAS. Todos os estudos de remediação foram feitos em duplicata. De acordo com o manual Varian SpecrAA 220, o equipamento tem precisão de 1-2%, em concentração mg/L,

RSD - Desvio Padrão Relativo, conseguida utilizando o sinal de integração de estado estacionário.

#### b) Chumbo e Zinco

Uma amostra com massa precisa de 0,1000 g de ZFA ou CDZFA-1 foi agitada com 20 ml de solução aquosa contendo o íon  $\text{Pb}^{2+}$  em diferentes concentrações, sendo 8, 20 e 50 ppm (para as concentrações de  $\text{Zn}^{2+}$  50, 100 e 200 ppm), durante 1 h. A fim de avaliar o efeito do pH da solução na complexação de íons metálicos, as experiências foram iniciadas em pH inferior a 2 por adição de  $\text{HNO}_3$ , 1  $\text{mol.L}^{-1}$ , e, em seguida, foram adicionados todos os outros reagentes. Depois disso, foram obtidos diferentes valores de pH (4, 7 e 9), utilizando gotas de 0,1  $\text{mol.L}^{-1}$  de KOH, ao passo que as outras condições foram as mesmas. As misturas de todos os ensaios de remediação foram filtrados em papel de filtro malha tipo quantitativo e os sólidos foram secos numa estufa (35 °C, por 1 hora) e depois à temperatura ambiente, por 2 dias. Os filtrados obtidos foram adequadamente armazenados e as concentrações remanescentes de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram determinadas por AAS. Todos os estudos de remediação foram feitas no mínimo, em duplicata.

#### c) METODOLOGIA DE ANÁLISE DE ÁGUAS DE RIO

Após a coleta, a água do rio escolhido foi analisada por Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma de argônio indutivamente acoplado, tipo: Espectrômetro Ótico, marca: Varian, modelo: VARIAN 720 ES, tensão: 220 volts. Faixa de Comprimento de Onda: 167,019 a 766,491 nm. Os dados foram analisados pelo software CP Expert II, para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  além de outros metais.

A técnica de análise química instrumental faz uso de fonte de excitação de plasma de argônio (HOU AND JONES, 2000) à alta temperatura (7.000-10.000K) para produzir, em amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de 167,019 a 766,491 nm.

Para o preparo do sistema de condensação, antes de efetuar a extração das amostras, foi lavada a tubulação do sistema de condensador de refluxo com solução

de ácido nítrico 10%, passando duas vezes a água deionizada, em cada tubo do condensador e foi colocado um recipiente sob cada condensador para receber os líquidos de lavagem.

O limite de detecção do equipamento espectrômetro de emissão ótica por plasma de argônio indutivamente acoplado, para o cádmio é de 0,0003 mg/L, com comprimento de onda de 226,502  $\lambda$ , para o chumbo, 0,002 mg/L, com comprimento de onda de 220,353  $\lambda$  e para o zinco, 0,001 mg/L, com comprimento de onda de 213,857 $\lambda$ . (VARIAN 700-ES – OPERATION MANUAL)

Usualmente os valores dos resultados são apresentados como “<0,005”, se estiverem abaixo de 0,005 mg/L para o cádmio, “<0,01” se estiverem abaixo de 0,01 mg/L para o chumbo e “<0,1” se estiverem abaixo de 0,1 mg/L para o zinco. Os dados relativos a metais estão indicados na tabela 3. Foi medida a temperatura ambiente e a temperatura da amostra, além do pH da água do Rio Iguaçu, no momento da coleta.

FRANCO (2009) constatou que a remoção dos íons metálicos foi menor quando se utilizou água de rio, em comparação à água bidestilada, sugerindo que a matéria orgânica contida nas amostras, na forma de ácido húmico dissolvido (proveniente de material orgânico em decomposição), pode ter influenciado neste resultado. YAN e BAI (2005) também orientam que, em sistemas aquosos contendo ácido húmico e íons metálicos, pode ocorrer a competição dos íons metálicos entre diversos tipos de sítios ligantes da quitosana e do ácido húmico.

**Tabela 3.** Água a montante do aterro da caximba – Metais Cádmio, Zinco e Chumbo

Análises	Data	24/09/2014	Limites estabelecidos CONAMA Resolução 357/2005 seção II – classe 1
	Unidade de medida	RESULTADOS	
Cor Verdadeira	Hz	30	-
Demanda Química de O <sub>2</sub>	mg/L	49,39	-
Demanda Bioquímica de O <sub>2</sub> (incubação 5 dias)	mg O <sub>2</sub> /L	9,66	máx. 3,00
Fluoreto	mg/L	< 0,10	máx. 1,40
Nitrito	mg/L	0,74	máx. 1,00
Nitrato	mg/L	< 0,05	máx. 10,00
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	7,35	máx. 3,70
Óleos Minerais	mg/L	< 1,00	Virtualmente ausentes
Óleos Vegetais e Gorduras Animais	mg/L	< 1,00	Virtualmente ausentes
Sólidos Dissolvidos Totais	mg/L	135	máx. 500,00
Sólidos Sedimentáveis	mL/L	1,5	-
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	32	-
Sulfato	mg/L	41,18	máx. 250,00
Sulfeto Total	mg/L	< 1,00	máx. 0,002
Surfactantes	mg/L	< 0,02	-
Turbidez	NTU	7,11	máx. 40,00
Alumínio Dissolvido	mg/L	0,13	máx. 0,10
Cobre Dissolvido	mg/L	< 0,01	máx. 0,009
Ferro Dissolvido	mg/L	0,25	máx. 0,30
Arsênio	mg/L	< 0,002	máx. 0,01
Bário	mg/L	< 0,10	máx. 0,70
Boro	mg/L	< 0,10	máx. 0,50
Cádmio	mg/L	< 0,005	máx. 0,001
Chumbo	mg/L	< 0,01	máx. 0,01
Cromo	mg/L	< 0,01	máx. 0,05
Fósforo Total	mg/L	0,87	máx. 0,10
Manganês	mg/L	0,15	máx. 0,10
Mercúrio	mg/L	< 0,0003	máx. 0,0002
Níquel	mg/L	< 0,02	máx. 0,025
Prata	mg/L	< 0,02	máx. 0,01
Selênio	mg/L	< 0,002	máx. 0,01
Zinco	mg/L	< 0,1	máx. 0,18
Contagem de coliformes totais	NMP/100 mL	1,8 x 10 <sup>6</sup>	-
Contagem de <i>Escherichia coli</i>	NMP/100 mL	3,2 x 10 <sup>5</sup>	máx. 2,0 x 10 <sup>2</sup>
Temperatura da amostra	° C	23,1	-
Temperatura ambiente	° C	25,5	-
pH	-	6,68	6,00 a 9,00
Oxigênio Dissolvido	mg O <sub>2</sub> /L	8,3	máx. 6,00
Materiais Flutuantes	-	Ausência	Virtualmente ausentes

A água do rio, de acordo com a análise por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma de argônio, se apresentou com valores dentro da legislação, para Cd, Pb, Zn (tabela 1 – limites estabelecidos pelo CONAMA).

Como a água do rio coletada estava dentro dos limites da legislação, para avaliar o comportamento da água do rio Iguaçu, frente ao poder de absorção de cada uma das zeólitas (ZFA e CDZFA-1) em relação aos metais Cd, Pb, Zn e orgânicos, foi feita a contaminação seletiva com 50 ppm de cada um dos contaminantes, na água c do rio coletada.

Foram preparadas soluções de 50 mL com concentração de 1200 ppm de BPA e de Fenotiazina, no mesmo dia em que foram feitas as análises, para evitar possível degradação.

#### **d) FENOTIAZINA**

De acordo com a tabela 13 de solubilidade, foram pesados 0,06g de Fenotiazina, em 50 mL de mistura álcool p.a. e água bidestilada na proporção de 70:30. Posteriormente foram pegos 10 mL desta solução e adicionados 190 mL de mistura álcool p.a. e água bidestilada na proporção de 30:70, e o mesmo foi feito, substituindo a água bidestilada pela água do Rio Iguaçu.

Destes 200 mL foram pegos 20 mL, por vez, e colocados exatamente 0,2000 g de zeólita (ZFA e posteriormente CDZFA-1 e CDZFA-7) e por 1 h colocadas em agitador magnético. Após, cada solução foi filtrada, em papel de filtro quantitativo, e levado para análise cromatográfica, no mesmo dia.

#### **e) BISFENOL A**

A solução de 1200 ppm de BPA foi preparada em água bidestilada onde foi pesado 0,06g de BPA, em 50 mL de água bidestilada. Posteriormente foram pegos 10 mL desta solução e adicionados 190 mL de água e o mesmo foi feito, substituindo a água bidestilada pela água do Rio Iguaçu. Destes 200 mL, foram pegos 20 mL, por vez, e colocados exatamente 0,2000 g de zeólita (ZFA e posteriormente CDZFA-1 e CDZFA-7) e por 1 h colocadas em agitador magnético solução de em 50 mL de água do Rio Iguaçu. Após, cada solução foi filtrada, em papel de filtro quantitativo, e levado para análise cromatográfica, no mesmo dia.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PARTE 1 - SÍNTESE DA ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO ZFA / BCD E SUA CARACTERIZAÇÃO COMO UM COMPOSTO DE REMEDIAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO PARA ALGUNS DESREGULADORES ENDÓCRINOS. PARTE 1. O CÁDMIO (II) E A REMOÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA.

Nesta primeira parte foi feito o estudo do comportamento e a caracterização da BCD, da zeólita ZFA e do compósito CDZFA, bem como a remediação do íon metálico  $\text{Cd}^{2+}$ , em solução de água bidestilada, utilizando os materiais zeolíticos.

#### 4.1.1 ANÁLISES INICIAIS

Para a escolha do compósito, foram feitos testes preliminares. Primeiramente foi determinado qual compósito seria trabalhado. A tabela 4 mostra as condições experimentais para sintetizar os diferentes compósitos.

**Tabela 4.** Condições experimentais para sintetizar os diferentes compósitos obtidos, CDZFAs

COMPÓSITO	[BCD] ( g/L)	Dose (massa zeólita / Volume CD) (g/L)	T <sub>agit</sub> * (h)
CDZFA-1	1	20	7
CDZFA-2	10	20	7
CDZFA-3	4	150	7
CDZFA-4	0,5	20	7
CDZFA-5	1	50	7
CDZFA-6	1	20	24
CDZFA-7	1	2	7

(\*) T<sub>agit</sub> = Tempo de contato

Os resultados de testes de complexação iniciais (ver tabela 5) realizados com 2 horas de contato, com as concentrações de solução aquosa padrão de 220 mg/L

de cristal violeta, apresentaram o compósito nomeado CDZFA-1 como o adsorvente mais eficaz entre aqueles na tabela 5.

**Tabela 5.** Percentual de Remoção do Cristal Violeta pela zeólita ZFA e zeólitas modificadas CDZFA.

Material Zeolítico	Remoção de Cristal Violeta (%)
ZFA	55,8
CDZFA-1	62,7
CDZFA-2	44,7
CDZFA-3	46,0
CDZFA-4	40,0
CDZFA-5	39,0
CDZFA-6	51,5

O compósito CDZFA-7 foi sintetizado a partir da zeólita ZFA, para aumentar a concentração de BCD e compará-la com a CDZFA-1 em ensaios posteriores de caracterização. Assim, as zeólitas CDZFA-1 e CDZFA-7 foram selecionados para as experiências relatadas.

A partir da escolha do compósito, foi feita a análise semi-quantitativa da composição química dos elementos da cinza de carvão, da zeólitas ZFA e do compósito CDZFA-1, de acordo com a análise realizada no IPEN e descrita na tabela 6. Uma vez que é uma análise semi-quantitativa, esta análise apenas mostra a semelhança entre a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1.



**Tabela 6.** Análise semiquantitativa da composição química dos elementos da cinza de carvão e das zeólitas ZFA e CDZFA de acordo com a análise no IPEN.

## ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA

Técnica Analítica: Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

Compostos	RG 1903/13 Cinzas de Carvão Teor (%)	RG 1904/13 ZFA Teor (%)	RG 1905/13 CDZFA-1 Teor (%)
SiO <sub>2</sub>	51±2	42±2	39±2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24±1	25±1	27±1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12±1	16±1	16±1
K <sub>2</sub> O	4,0±0,4	1,6±0,2	1,3±0,2
CaO	2,3±0,2	3,0±0,3	3,0±0,3
MgO	1,6±0,2	2,7±0,3	2,1±0,1
SO <sub>3</sub>	1,5±0,2	0,25±0,03	1,1±0,1
TiO <sub>2</sub>	1,3±0,1	1,7±0,2	1,6±0,2
Na <sub>2</sub> O	1,2±0,1	6,6±0,7	8,5±0,9
ZnO	0,43±0,04	0,62±0,06	0,56±0,06
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37±0,04	0,13±0,01	0,05±0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21±0,02	0,06±0,01	0,04±0,01
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,10±0,01	0,11±0,01	0,09±0,01
PbO	0,09±0,01	0,10±0,01	0,08±0,01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08±0,01	<0,02	<0,02
MnO	0,06±0,01	0,08±0,01	0,13±0,01
ZrO <sub>2</sub>	0,05±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01
SrO	0,02±0,01	0,03±0,01	0,02±0,01
GeO <sub>2</sub>	0,02±0,01	<0,02	<0,02
NiO	0,02±0,01	0,02±0,01	0,02±0,01
Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,02	<0,02	<0,02
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,02	<0,02	<0,02

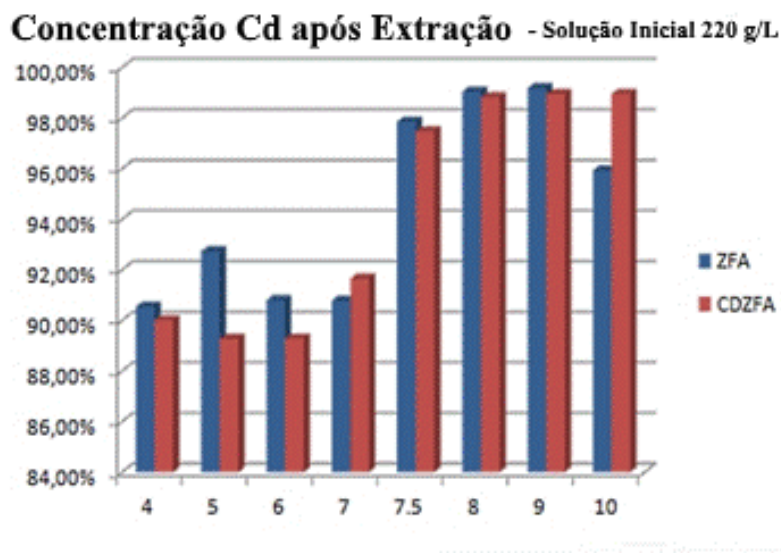
### 4.1.2 ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE CÁDMIO

O efeito de vários pHs em 220 g/L de Cd<sup>2+</sup> e de adsorção em ZFA em CDZFA é mostrado na figura 7.

De acordo com a figura 7, a complexação de cádmio, nas seguintes experiências, seguiu a tendência esperada de aumentar a adsorção de metais com o aumento do pH para ambos os sólidos estudados. A complexação de Cd<sup>2+</sup>, em

ambos os adsorventes, foi muito eficiente ( $\geq 89\%$ ), para toda a gama de pH estudada, uma vez que a concentração de metal reflete uma catástrofe ambiental, altamente incomum, utilizada no início do experimento ( $\sim 220$  g/L).

No entanto, em geral, a zeólita pura (ZFA) atinge rendimento um pouco maior em relação à extração de CDZFA-1, para a complexação de  $\text{Cd}^{2+}$ , porém a pH 7. Em valores de pH superiores a 8, a hidrólise de  $\text{Cd}^{2+}$  compete no equilíbrio de formação de produtos insolúveis com as soluções, explicando os altos percentuais de extração obtidos por quaisquer compósitos utilizados. Considerando a elevada concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  (concentração exata = 220.975,0 ppm), na solução de partida, no entanto, para ambos os materiais, o íon metálico apresentou-se complexado em sua nanoestrutura atingindo altas concentrações. A descarga máxima permitida de  $\text{Cd}^{2+}$  em efluentes, de acordo com o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente - Brasil), é de 0,2 mg/L, e, portanto, ainda estaria acima, com 1,8 mg/L, em solução. No entanto, uma segunda linha de remediação seria aconselhável para esta elevada concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  que retiraria completamente o excesso de  $\text{Cd}^{2+}$ , acima da concentração permitida.



**Figura 7.** Efeitos do pH sobre a adsorção de 220 g/L de íons  $\text{Cd}^{2+}$  em ZFA e em CDZFA-1.

Os ensaios de remediação de  $\text{Cd}^{2+}$ , para as outras concentrações escolhidas (8, 20 e 50 ppm) e, com as zeólitas ZFA e CDZFA-1, são apresentados na tabela 7.

A complexação de íons metálicos, em ambas as zeólitas, foram praticamente completas, mesmo para valores de pH muito baixos, o que confirma que a redução na concentração inicial não foi causada apenas por precipitação de produtos de hidrólise insolúveis de  $\text{Cd}^{2+}$ , que em pHs ácidos ainda não acontecem. Também nestas experiências, a zeólita ZFA apresenta uma remediação ligeiramente melhor com o  $\text{Cd}^{2+}$  em relação à CDZFZA-1.

**Tabela 7.** Efeito da variação inicial de concentração e pH, na complexação de  $\text{Cd}^{2+}$  pelas zeólitas ZFA e CDZFZA-1, para concentrações de 8, 20 and 50 ppm.

IC (**)-> pH	ZFA-49,43 ppm		CDZFZA-49,43 ppm		ZFA-19,17 ppm		CDZFZA-19,17 ppm		ZFA-7,03 ppm		CDZFZA-7,03 ppm	
	CAE(*) - Cd (ppm)	Redução Cd (%)	CAE(*) - Cd (ppm)	Redução Cd (%)	CAE(*) - Cd (ppm)	Redução Cd (%)	CAE(*) - Cd (ppm)	Redução Cd (%)	CAE(*) - Cd (ppm)	Redução Cd (%)	CAE(*) - Cd (ppm)	Redução Cd (%)
4	0,50	98,99	0,44	99,10	0,39	97,97	0,18	99,06	1,12	84,09	0,43	93,87
5	0,66	98,67	0,38	99,23	0,31	98,38	0,16	99,18	0,53	92,41	0,39	94,43
6	1,47	97,02	0,74	98,50	0,28	98,52	0,29	98,47	0,61	91,28	0,31	95,63
7	0,54	98,90	0,59	98,80	0,28	98,53	0,18	99,06	0,44	93,80	0,41	94,13
7,5	0,31	99,37	0,25	99,49	0,35	98,18	0,24	98,77	0,41	94,13	0,43	93,87
8	0,59	98,81	0,33	99,33	0,44	97,69	0,25	98,68	0,40	94,35	0,46	93,49
9	0,44	99,12	0,28	99,44	0,19	99,00	0,47	97,57	0,81	88,54	0,86	87,84

CAE - Concentração Após extração (exatidão na diluição com menos de 2% de erro; precisão de 1-2% RSD - Desvio Padrão Relativo, utilizando o sinal de integração de estado estacionário, como indicado no Manual do equipamento Varian SpecrAA 220).

\*\* IC - Concentração Inicial

As tabelas 8, 9 e 10 mostram a capacidade de complexação para o  $\text{Cd}^{2+}$  para as concentrações iniciais de 49,43 ppm, 19,17 ppm e 7,03 ppm, respectivamente.

**Tabela 8:** Capacidade de complexação do  $\text{Cd}^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs para o  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $C_o = 49,43$  ppm

pH	$C_f$ (ppm)	$C_f$ (ppm)	q (mg/g)	q (mg/g)
	ZFA	CDZFA	ZFA	CDZFA
4	0,5	0,44	9,79	9,80
5	0,66	0,38	9,75	9,81
6	1,47	0,74	9,60	9,74
7	0,54	0,59	9,78	9,77
7,5	0,31	0,25	9,82	9,84
8	0,59	0,33	9,77	9,82
9	0,44	0,28	9,80	9,83

**Tabela 9:** Capacidade de complexação do  $\text{Cd}^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $C_o = 19,17$  ppm

pH	$C_f$ (ppm)	$C_f$ (ppm)	q (mg/g)	q (mg/g)
	ZFA	CDZFA	ZFA	CDZFA
4	0,39	0,18	3,76	3,80
5	0,31	0,16	3,77	3,80
6	0,28	0,29	3,78	3,78
7	0,28	0,18	3,78	3,80
7,5	0,35	0,24	3,76	3,79
8	0,44	0,25	3,75	3,78
9	0,19	0,47	3,80	3,74

**Tabela 10:** Capacidade de complexação do  $\text{Cd}^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $C_o = 7,03$  ppm

pH	$C_f$ (ppm)	$C_f$ (ppm)	q (mg/g)	q (mg/g)
	ZFA	CDZFA	ZFA	CDZFA
4	1,12	0,43	1,18	1,32
5	0,53	0,39	1,30	1,33
6	0,61	0,31	1,28	1,34
7	0,44	0,41	1,32	1,32
7,5	0,41	0,43	1,32	1,32
8	0,4	0,46	1,33	1,31
9	0,81	0,86	1,24	1,23

Os valores relativos a capacidade de complexação do  $\text{Cd}^{2+}$  sobre a zeólita e o compósito, nas tabelas 8, 9 e 10 mostram que não há uma modificação significativa em relação ao pH, dentro da mesma concentração inicial, indicando que o metal é complexado em sítios independentes do pH.

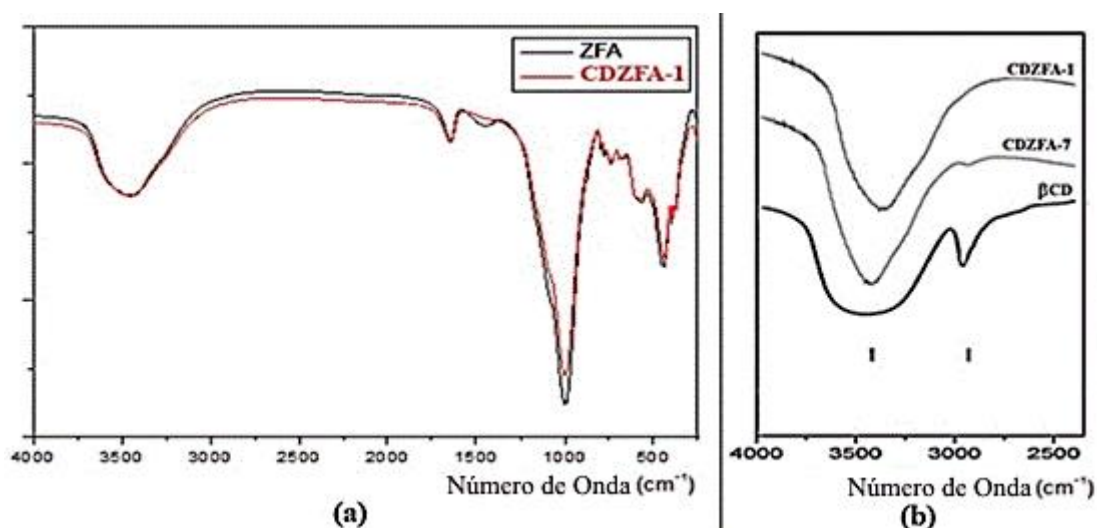
#### 4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO ANTES E DEPOIS DOS ENSAIOS DE REMEDIAÇÃO

##### a) INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Conforme o estado da arte descrito anteriormente, os espectros de FTIR de CD são caracterizados por bandas intensas em  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , devido à vibração de alongamento OH, enquanto que a vibração do CH e grupos  $-\text{CH}_2-$  aparecem na região de  $2.800\text{-}3.000\text{ cm}^{-1}$ .

Como a quantidade de BCD na CDZFA-1 é relativamente baixa, em comparação com a massa da zeólita de partida, é difícil provar a sua presença por FTIR (figura 8 (b)). Assim, para provar que a BCD foi realmente imobilizada em zeólita de cinzas de carvão, uma análise FTIR do produto de síntese com uma quantidade mais elevada de BCD (CDZFA-7) foi realizada (figura 8 (b)).

A figura 8 (b) mostra o espectro de FTIR da BCD, CDZFA-1 e CDZFA-7. O pequeno pico observado na região de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  para CDZFA-7 indica a presença de BCD na estrutura de zeólita. As atribuições de FTIR das frequências do espectro de BCD, CDZFA-1 e CDZFA-7, antes e depois dos ensaios de remediação são mostrados na tabela 7.

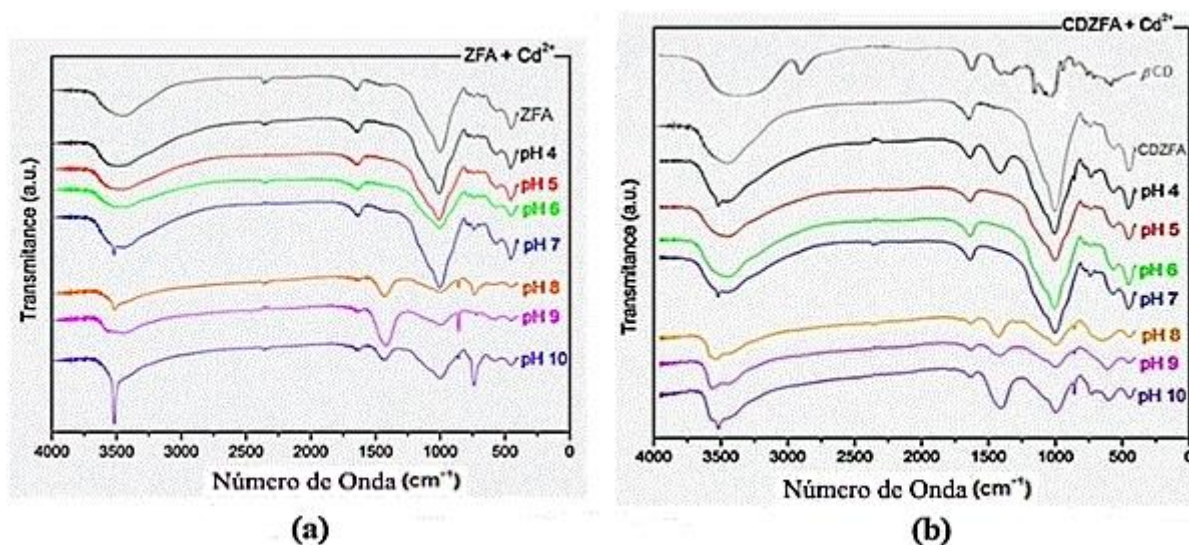


**Figura 8.** Comparação de espectros de FTIR entre (a) ZFA e CDZFA-1 , (b) ZFA e CDZFA-1 e CDZFA-7.

Nas figuras 9 (a) e (b), embora sejam semelhantes quer para CDZFA e ZFA, observa-se pequenos desvios nas bandas do espectro do compósito CDZFA-1, quando comparado com ZFA, em relação às bandas referentes ao OH que de acordo com KARGE (2011), são devidas à cátions multivalentes, que são obrigados a compensar a carga negativa da estrutura (absorção característica a 3500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Em relação à faixa que se estende a 3472  $\text{cm}^{-1}$ , ou 3420  $\text{cm}^{-1}$ , há uma pequena diminuição nos valores característicos para estas bandas quando se compara CDZFA e ZFA.

As bandas tetraédricas de vibração são relacionadas a Al-O, em 1007  $\text{cm}^{-1}$ , deslocadas para diferentes valores de frequência, conforme o adsorvente e, principalmente, referente aos diferentes valores de pH (para ZFA -  $\text{Cd}^{2+}$ : pH 8 = 1.000,89  $\text{cm}^{-1}$ , pH 9 = 998,96  $\text{cm}^{-1}$  e pH 10 = 1.002,82  $\text{cm}^{-1}$ , a CDZFA -  $\text{Cd}^{2+}$ : pH = 8 998,96  $\text{cm}^{-1}$ , pH = 9 997,03  $\text{cm}^{-1}$ , e pH 10, 995,10  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 9.** Comparação de espectros FTIR de (a) ZFA + Cd<sup>2+</sup> (220 g/L) pH 4-10, (b) comparação entre BCD, CDZFA-1 e CDZFA-1 + Cd<sup>2+</sup> (220 g/L), pH 4-10.

A tabela 11 mostra que a banda referente ao OH, em 3420-3472 cm<sup>-1</sup>, desloca-se de 3450 cm<sup>-1</sup> (ZFA) para 3448 cm<sup>-1</sup> (CDZFA-1). A banda em 3446 cm<sup>-1</sup> do composto CDZFA-7, mostra-se deslocada, em relação à BCD, onde aparece uma banda em 3400 cm<sup>-1</sup>.

Na tabela 11 estão resumidos os resultados da caracterização de amostras das zeólitas (ZFA e CDZFA), após a complexação do cádmio a pH 7, (220 g/L) ZFA Cd (A) e CDZFA Cd (A) e pH 7, 20 ppm (ZFA Cd (B) e CDZFA Cd (B)).

Os valores das bandas estudadas estão descritas abaixo, bem como as obtidas para as amostras originais para comparação. Os desvios nas faixas descritas, estabelecem as características das bandas, dos diferentes compostos obtidos.



**Tabela 11.** Principais bandas FTIR para a BCD, ZFA, CDZFA-1, CDZFA-7, ZFA Cd 220 g/L, pH = 7 (A), ZFA 20 ppm a pH 7 (B), CDZFA-1 Cd 220 g/L, pH 7 (A), CDZFA-1, 20 ppm de pH = 7 (B)

ZFA	CDZFA-1	CDZFA-7	BCD	ZFA Cd (A)	ZFA Cd (B)	CDZFA-1 Cd(A)	CDZFA-1 Cd(B)	Identificação
3450,08	3448,16	3446,5	3400,58	3425,01	3432	3450,08	3450,08	OH alongada ( $3472\text{ cm}^{-1}$ ) (Pal P., 2013) ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ) (Albert B.R.,1998)
-	2927,75 muito pequeno	2927,68 pequeno	2927,62					vibração dos grupos -CH <sub>2</sub> - e -CH
1081,89	1074,17	1064,6	-	1064	1064	1064,81	1063	Assimétrica alongada (Si-O) (Gaurav, 2013) ( $1093\text{ cm}^{-1}$ ) (Albert B.R.,1998)
997,03	1004,75	999,05	947,22	1000,89	1000,89	998,96	992	vibração Al-O nas subcamadas tetraédricas ( $1007\text{ cm}^{-1}$ ) (Pal P., 2013) ( $993\text{ cm}^{-1}$ ) (Albert B.R.,1998)
796,47	796,47	796	-	796,47	796,47	796,47	796,47	v bandas externas entre subcamadas tetraédricas
777,18	777,18	777,25	-	777,18	777,18	777,18	777,18	
740,54	740,54	740,61	756,5	738,61	736	740,54	738,6	Alongamento assimétrico (Si-O) (Gaurav, 2013) Vibração alongada simétrica entre subcamadas tetraédricas ( $747\text{ cm}^{-1}$ ) (Pal P., 2013) ( $740\text{ cm}^{-1}$ ) (Albert B.R.,1998)
692,33	694,26	690,46	-	694,26	694,26	694,26	692	v simetria ( entre subcamadas tetraédricas) (Huo Z., 2012)
669,19	669,19	669,19	-	669,19	669,19	669,19	669,19	Duplo anel com ligação externa ( $675\text{ cm}^{-1}$ ) (Pal P., 2013) ( $661\text{ cm}^{-1}$ ) (Albert B.R.,1998)
561,19	561,19	561,24	-	563,12	564	568,91	573	Duplo anel (Gaurav, 2013) Si-O Vibrações de ligações tetraédricas ( $572\text{ cm}^{-1}$ ) (Pal P., 2013) ( $587\text{ cm}^{-1}$ ) (Albert B.R.,1998)

## b) CARACTERIZAÇÃO EDS - MEV

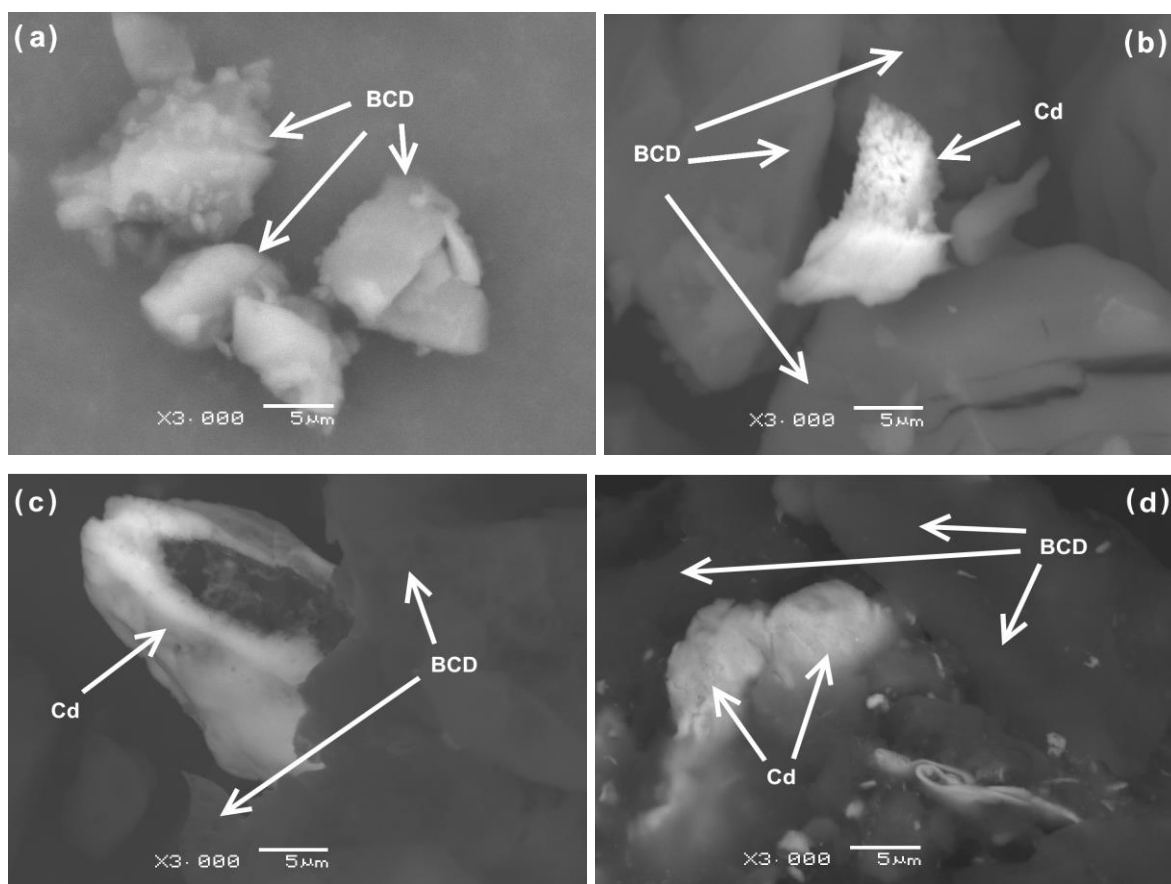
Para mostrar a diferenciação superficial entre BCD, ZFA, CDZFA e seus complexos, foram empregadas duas técnicas complementares de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), amostras não metalizadas e metalizadas, duas técnicas de análise que fornecem diferentes resultados.

Utilizando a primeira técnica, foram feitas micrografias a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se elétrons secundários, para amostras de BCD, zeólita ZFA e composto CDZFA (figuras 10, 11 e 12, respectivamente), onde as amostras não foram metalizadas antes da análise. Esta técnica, apesar de perder alguma qualidade de imagem (menos contraste e resolução mais baixa), permite uma melhor visualização dos metais na estrutura.



Para a segunda técnica, foi novamente empregado o MEV, mas desta vez com amostras metalizadas com ouro (Figuras 13, 14 e 15). A metalização de ouro produz micrografias com alto contraste e com melhor resolução, mas às vezes as micrografias podem ficar escurecidas e esconder detalhes finos. Além disso, não é possível diferenciar estruturas metálicas, mas é possível analisar as diferenças da superfície entre as amostras metalizadas.

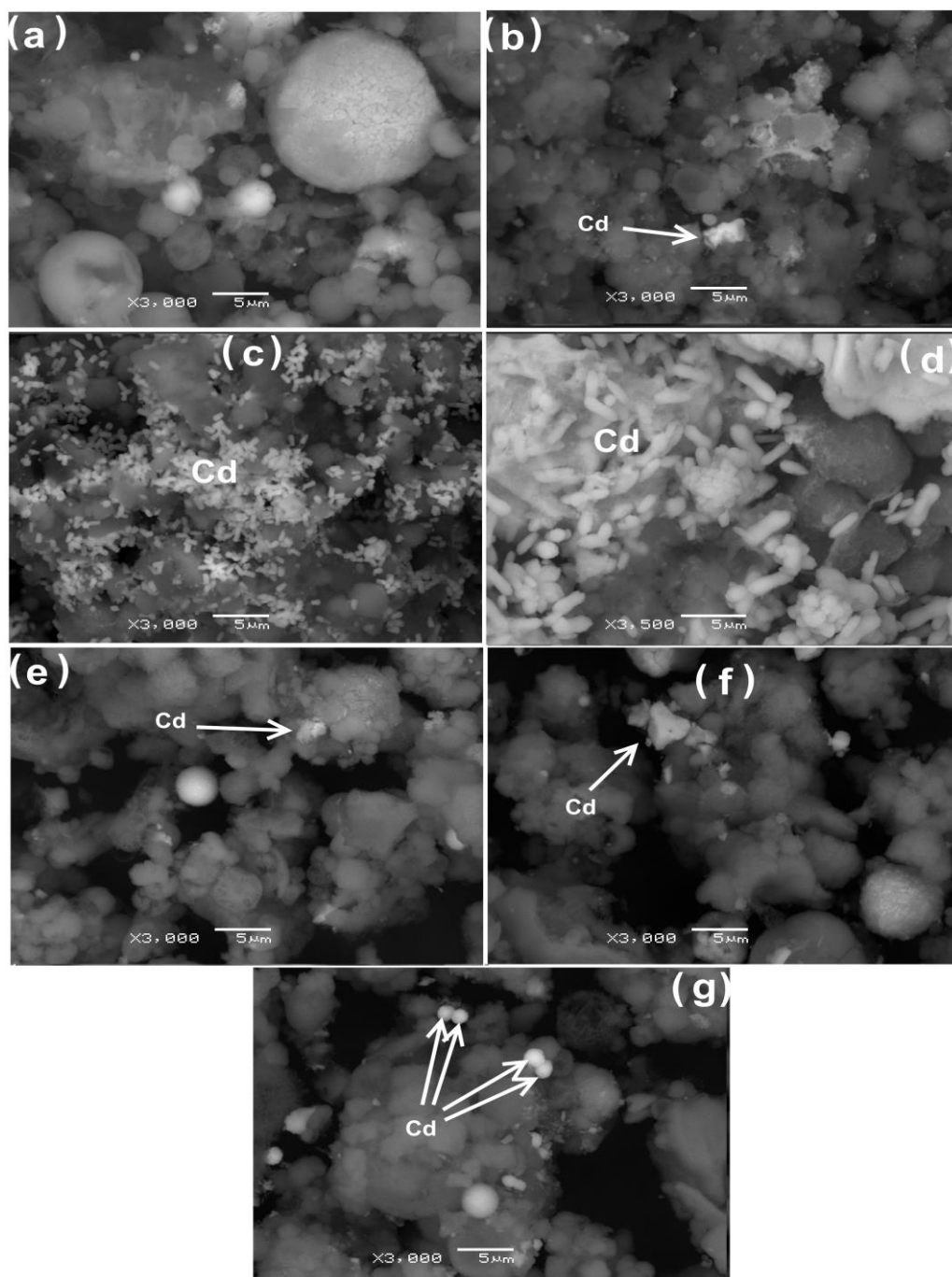
A figura 10 mostra as micrografias da BCD pura (a), e BCD complexada, após a extração, com concentração de 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$ , após o processo de remediação para: (b) pH 4, (c) a pH 7 e (d) pH 10, respectivamente. Na figura 10 (a) vê-se a estrutura irregular e amorfa de BCD. Em (b) a (d), destacam-se as diferenças de BCD e  $\text{Cd}^{2+}$  nas micrografias quando o pH é aumentado.



**Figura 10.** Micrografias MEV (15,0 k x 3.00k) para amostras não metalizados usando elétrons secundários de (a) BCD pura, (b)  $\text{Cd}^{2+}$  50 ppm - pH 4, (b)  $\text{Cd}^{2+}$  50 ppm, pH 7, (c)  $\text{Cd}^{2+}$  50 ppm - pH 10.

A figura 11 apresenta as micrografias (MEV) de (a) ZFA, obtidas após a remediação de uma solução contendo 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  a pH (b) 4, (c) 7 e (d) 10, e concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  de 50 ppm a pH (e) 4, (f) 7 e (g) 10, respectivamente.

Na figura 11 (a) a micrografia (MEV) de ZFA mostra a presença de cristalização esférica dos vários componentes metálicos que formam as zeólitas, bem como os componentes não metálicos cristalinos entre os conjuntos.



**Figura 11.** Micrografias por MEV, não metalizadas (15,0 kV x 3.00k), utilizando elétrons secundários para a zeólita ZFA (a) pura; (b) após a remediação de  $\text{Cd}^{2+}$ , 220 g/L, pH 4, (c) pH 7,

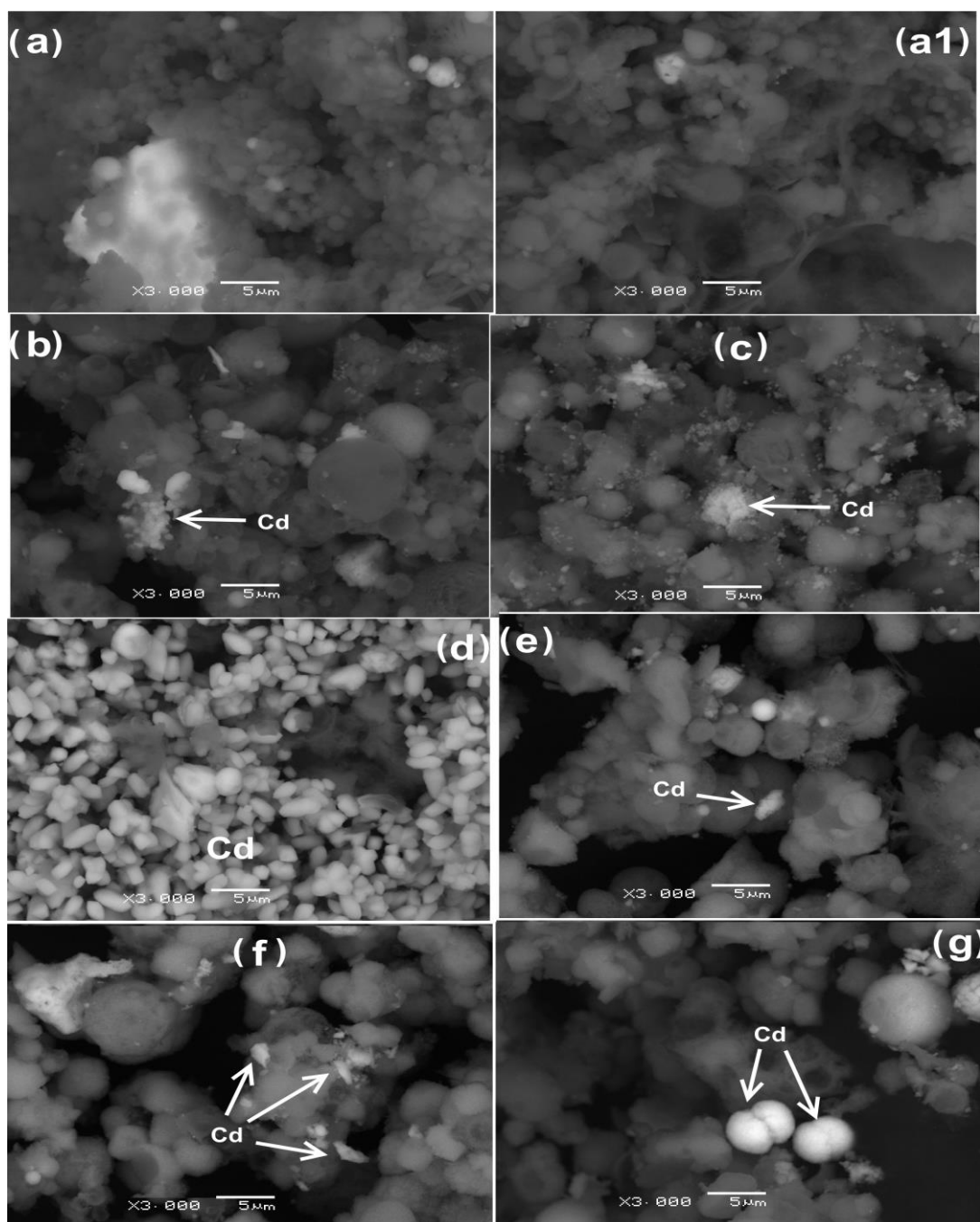
(d) pH 10, e após a remediação de uma solução a 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$  em: (e) pH 4, (f) pH 7, (g) pH 10.

Na figura 11 (c) e (d), é observado o início da formação de produtos de hidrólise insolúveis de  $\text{Cd}^{2+}$  (em pH 7 – figura 11(c)), juntamente com a formação de outras espécies complexadas (figura 11 (d)) e como a concentração inicial utilizada era muito alta, pode-se ver hidróxidos na forma de bastonetes, em toda a superfície da zeólita ZFA. Por outro lado, na figura 11 (e), em pH 4, quase não existe a formação de produtos insolúveis. Foi encontrado um padrão esperado de compostos de Cd precipitados depois de pH 10, quando se refere à figura 14 (f) e (g), em que a concentração inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  é de 50 ppm.

A figura 12 mostra as micrografias (MEV) das zeólitas CDZFA-1 (a) e CDZFA-7 (a1) e CDZFA-1 após a remediação da solução de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  a diversos pHs.

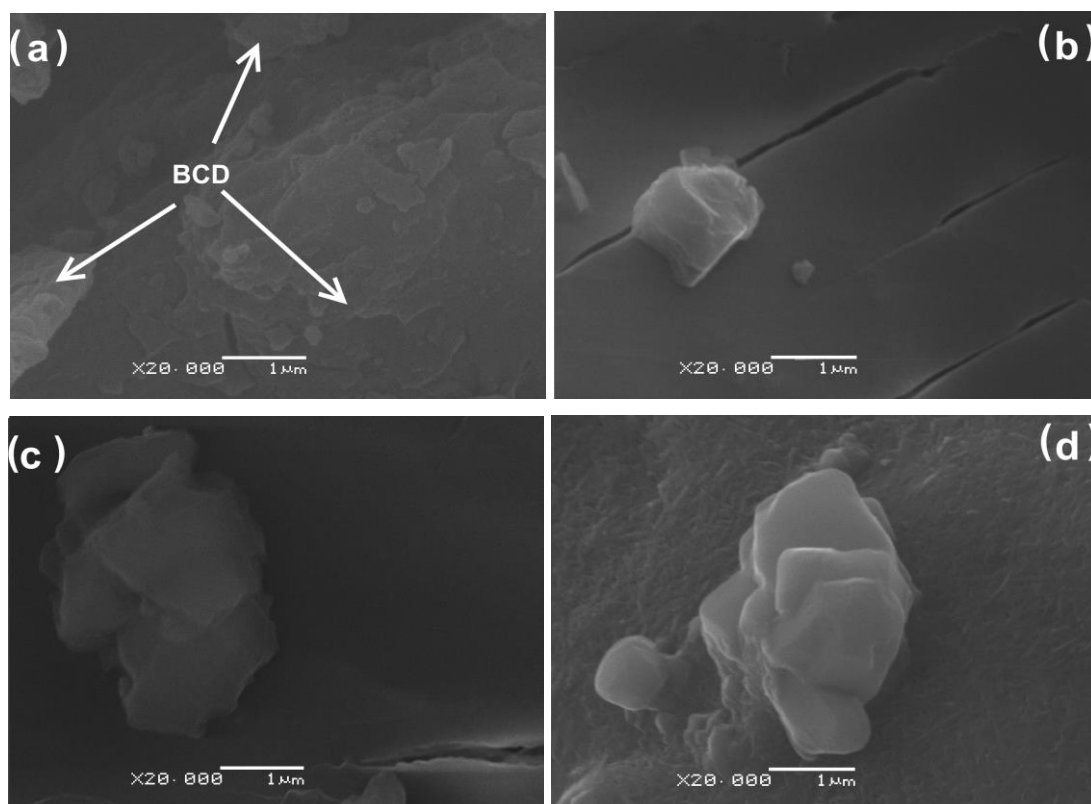
Nas figuras 12 (a) e (a1) pode ser visto que os padrões da zeólita ZFA são marcantes no compósito CDZFA-1, e no compósito CDZFA-7, a qual foi sintetizada para aumentar e, conseqüentemente, expor a contribuição de CD para as micrografias (conforme a tabela 5). É possível observar também que, em altas concentrações iniciais relativas a  $\text{Cd}^{2+}$  antes do processo de remediação, para valores de pH inferiores a 10, a formação de produtos insolúveis já está presente como mostram as figuras 12 (c) e (d). Quando a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  é abaixo de 100 ppm, no compósito, CDZFA, mesmo a pH 10, não há também muitos hidróxidos insolúveis formados, como mostra a figura 12 (g).

Nas micrografias em MEV metalizadas, a camada de revestimento de ouro protege a superfície da amostra, permitindo a utilização de um feixe de luz, com intensidade mais elevada e, por conseguinte, pode ser aumentado o contraste, de forma a obter uma melhor resolução.



**Figura 12.** Micrografias por MEV, não metalizadas (15.0 kV x 3.00k): (a) pura CDZFA-1, (a1) pura CDZFA-7. Depois da remediação de CDZFA-1 da solução de 220 g/L  $\text{Cd}^{2+}$  a pH: (b) pH 4, (c) pH 7 e (d) pH 10. Da CDZFA-1 depois da remediação de solução  $\text{Cd}^{2+}$  a 50 ppm a (e) pH 4, (f) pH 7 and (g) pH 10.

A figura 13 mostra as micrografias para a BCD (a), e para a BCD após a remediação para uma solução de 50 ppm  $\text{Cd}^{2+}$  a pH (b) 4, (c) e 7 (d) 10.

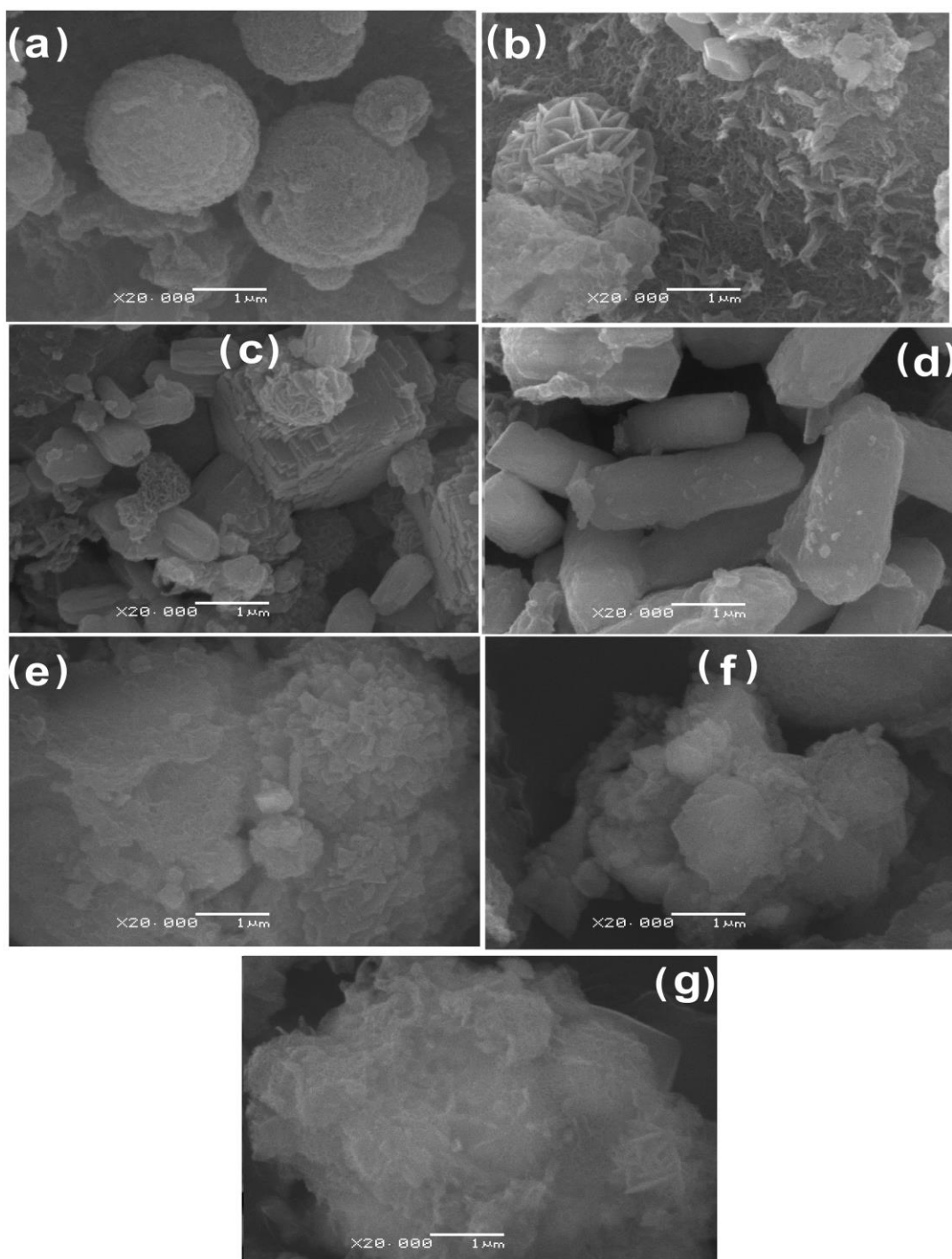


**Figura 13.** Micrografias por MEV de amostras metalizadas (25 kV x 20.00k) para (a) BCD pura , e BCD depois da remediação de solução de  $\text{Cd}^{2+}$  de 50 ppm a (b) pH 4, (c) pH 7 e (d) pH 10.

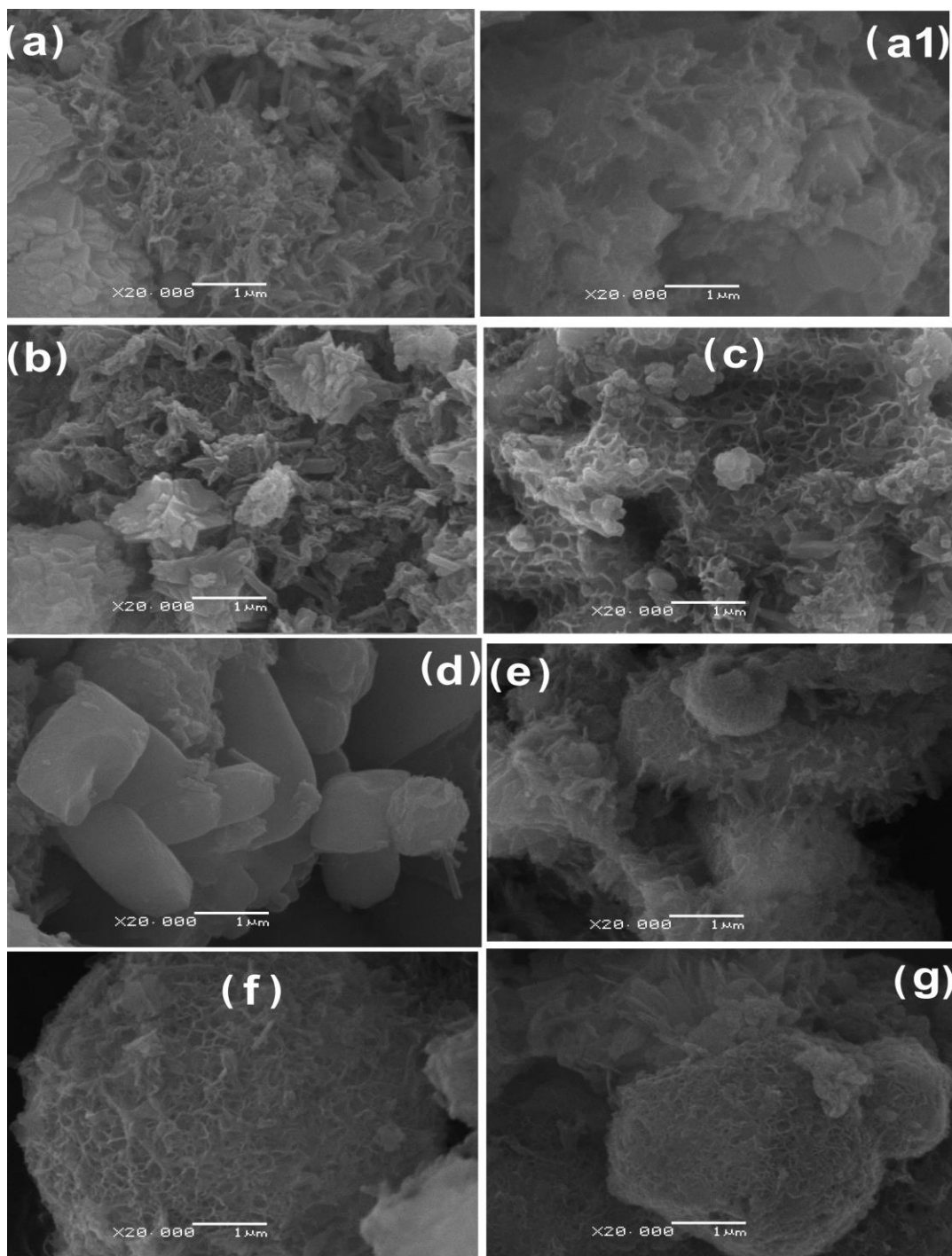
Nas figuras 13 (b) e (c) (a pH 4 e 7, respectivamente) pode ser visto a BCD sem mudança na estrutura, numa ampliação mais elevada. Esta é uma indicação de que a maioria do  $\text{Cd}^{2+}$  está complexado com a BCD.

A figura 14 mostra as micrografias por MEV metalizadas com ouro, (25 kV x 20.0k) da zeólita ZFA pura e a zeólita ZFA após a remediação com solução de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  em (b) pH 4, c) pH 7 e (d) pH 10. A figura 17 mostra as micrografias da zeólita ZFA depois da remediação de solução de 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$  em (e) pH 4, (f) pH 7 e (g) pH 10.

A figura 15 mostra as micrografias por MEV metalizada, com ouro, (25 kV x 20.0k) do compósito CDZFA-1 puro e compósito CDZFA-1 após a remediação com solução de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  em (b) pH 4, c) pH 7 e (d) pH 10. A figura 15 também mostra as micrografias do compósito CDZFA-1 depois da remediação de solução de 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$ , (e) pH 4, (f) pH 7 e (g) pH 10.



**Figura 14.** Micrografias por MEV metalizadas com ouro, (25 kV x 20.0k) da zeólita ZFA (a) pura e ZFA após a remediação com solução de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  a (b) pH 4, c) pH 7 e (d) pH 10. ZFA depois da remediação de solução de 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$  (e) pH 4, (f) pH 7 e (g) pH 10.



**Figura 15.** Micrografias por MEV metalizadas com ouro (25 kV x 20.0k) da zeólita (a) CDZFA-1 pura e para CDZFA-7 pura (a1). E CDZFA-1 depois da remediação de solução de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  em (b) pH 4, (c) pH 7 and (d) pH 10. E o composto CDZFA-1, 50 ppm  $\text{Cd}^{2+}$  em (e) pH 4, (f) pH 7 e (g) pH 10.

É possível ver a diferença na mudança da textura superficial e na cristalinidade quando mais BCD foi adicionada à zeólita ZFA na síntese da zeólita modificada CDZFA (consultar a tabela 5). As micrografias das figuras 14 e 15, mostram indicações de formação de produtos insolúveis superficiais e tem alta concentração inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  e com pH mais elevado (figuras 14 (d) e 15 (d)).

Foram feitas as micrografias, em MEV e os EDS, das camadas das amostras não metalizados para BCD, ZFA e CDZFA antes e depois do processo de remediação, a pH 4, 7 e 10, e concentrações iniciais de  $\text{Cd}^{2+}$ , 220 g/L e 50 ppm.

O EDS para a BCD pura (p.a.) mostrou apenas bandas referentes a C e O, apresentando um bom grau de pureza (figura 16). Da mesma forma do que foi feito para a BCD P.A. as demais micrografias mostraram a presença do íon  $\text{Cd}^{2+}$ .

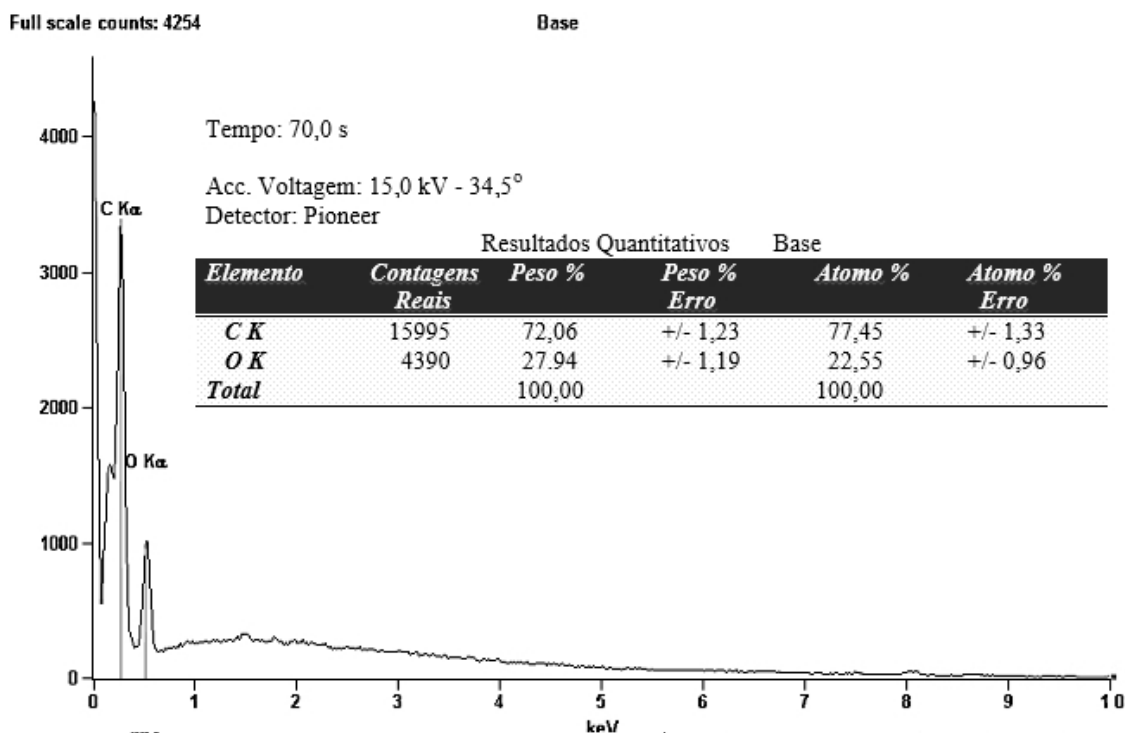
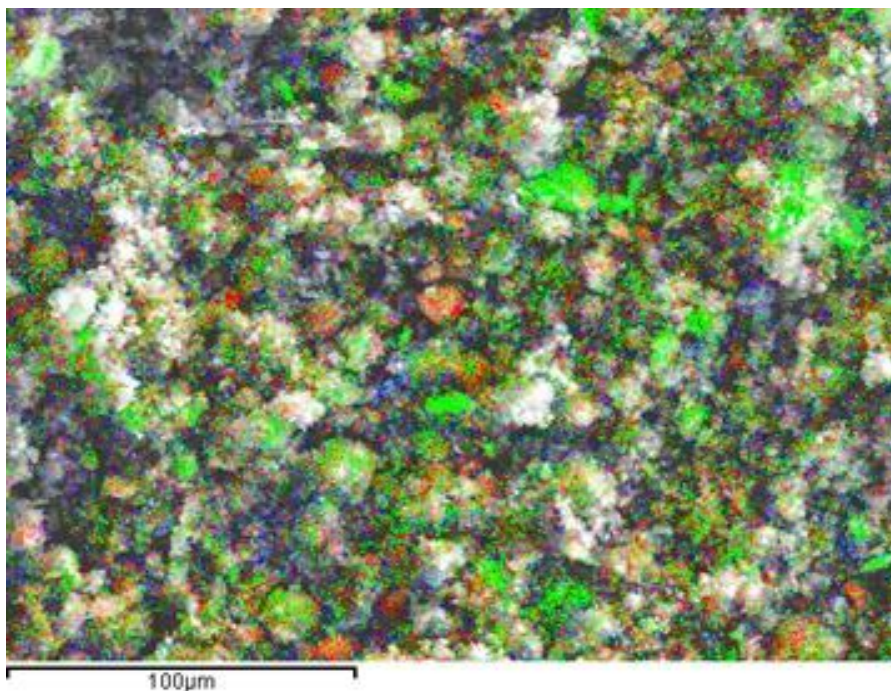


Figura 16. Espectro por EDS para BCD pura

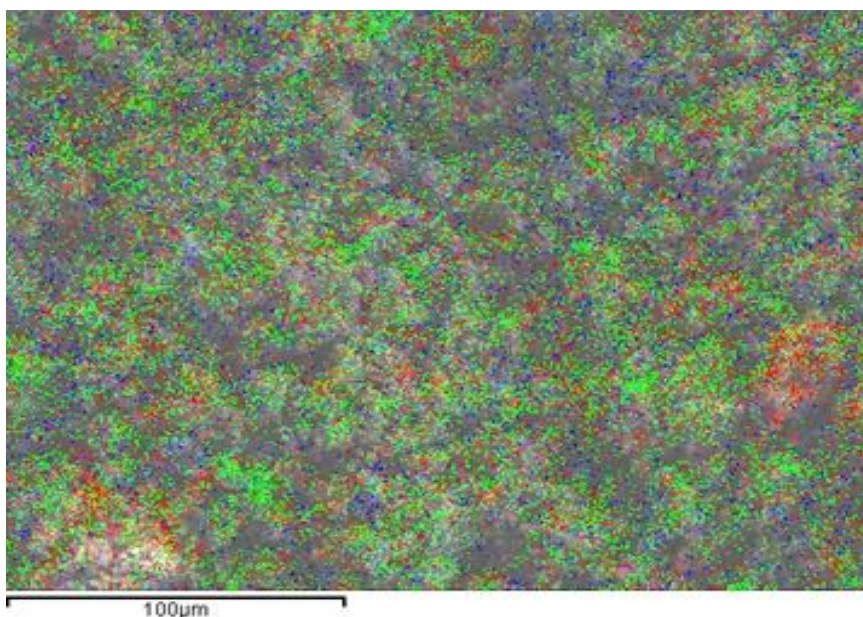
### c) MEV-EDS: MAPAS PARA O $\text{Cd}^{2+}$

Para a devida caracterização de  $\text{Cd}^{2+}$  da zeólita ZFA e compósito CDZFA-1 também foram feitos mapas de EDX, para determinar a distribuição de  $\text{Cd}^{2+}$  nas amostras. Os mapas das amostras com pH 10, para ZFA e CDZFA são mostrados na figura 17 (a) e (b), respectivamente.





**Figura 17(a).** MEV-EDX da zeólita ZFA após a remediação de  $\text{Cd}^{2+}$ , 220 g/L a partir de solução em água bidestilada em pH 10. Si: Verde, Al: Vermelho, Cd: Azul.



**Figura 17(b).** MEV-EDX da zeólita CDZFA-1 após a remediação de  $\text{Cd}^{2+}$ , 220 g/L a partir de solução em água bidestilada em pH 10. Si: Verde, Al: Vermelho, Cd: Azul.

Na figura 17 é possível observar o Cd homogeneamente espalhado na estrutura de Al e Si, em ambas as zeólitas, ZFA (a), e CDZFA (b). Este resultado mostra que, apesar de parte do  $\text{Cd}^{2+}$  apresentar-se sob a forma de hidróxido, outra parte importante deste é complexada à estrutura ZFA, e mais pronunciadamente na estrutura do compósito CDZFA-1 (figura 17 (b)).

#### d) ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub> E ÁREA SUPERFICIAL (BET) PARA ZFA E CDZFA

As figuras 18(a) e (b) mostram as curvas de adsorção / dessorção para a zeólita ZFA, e para o composto CDZFA-1, respectivamente.

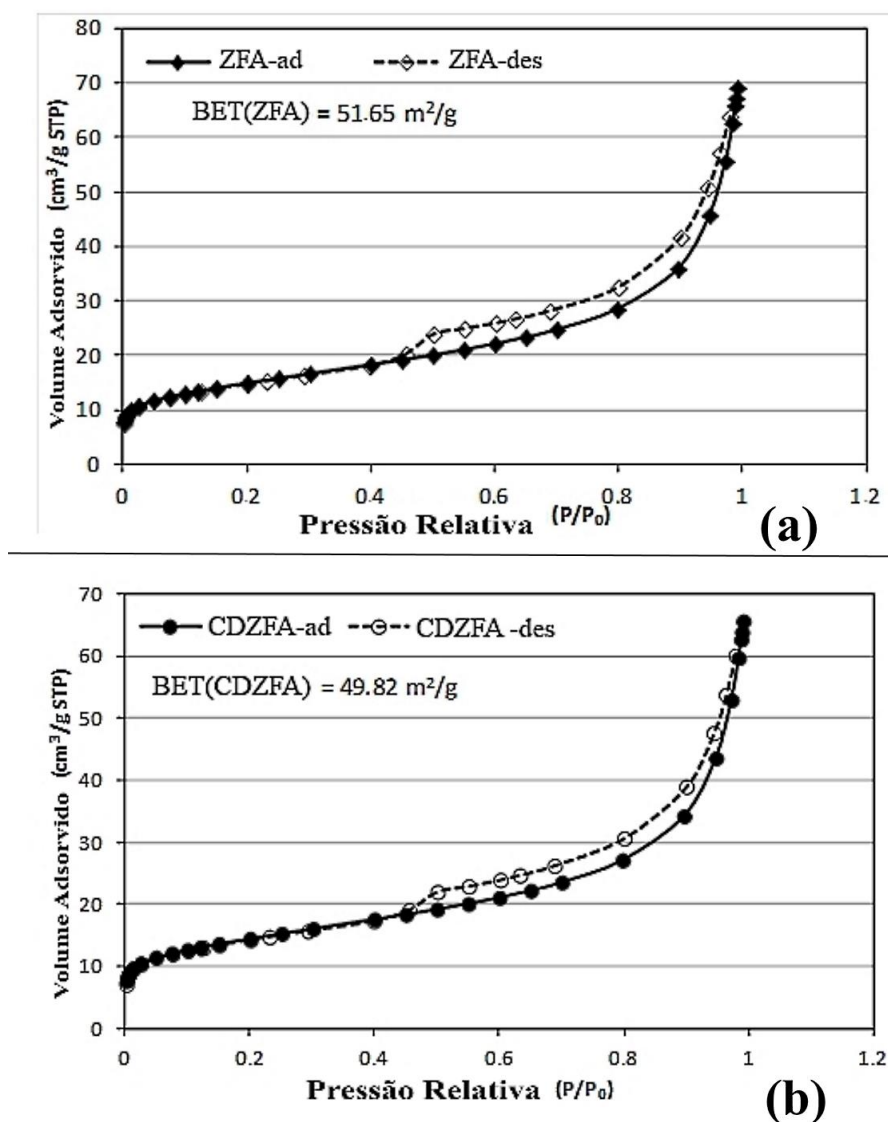


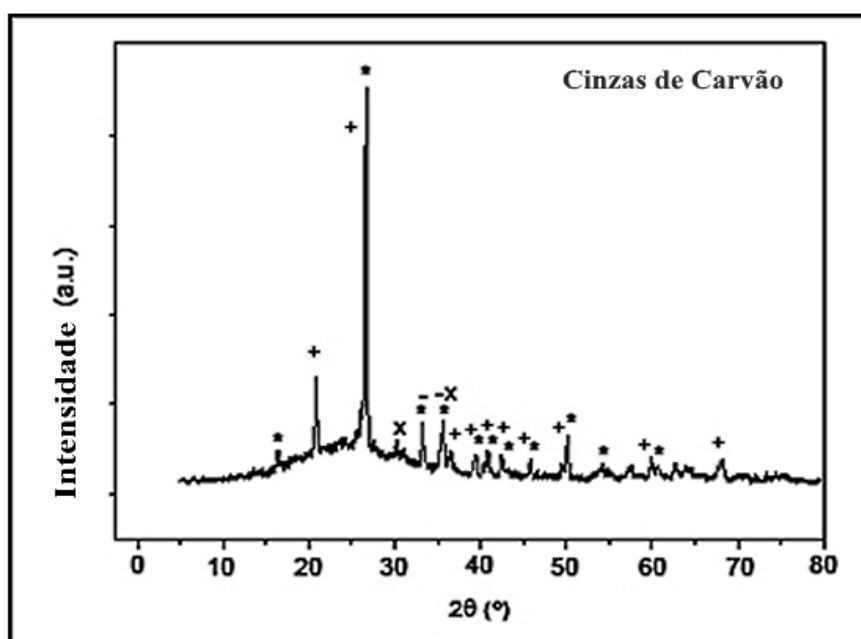
Figura 18. Diagrama de adsorção/dessorção para (a) ZFA e (b) CDZFA

A área de superfície da zeólita ZFA é 51,65 m² g<sup>-1</sup>, e reduzindo a 49,82 m² g<sup>-1</sup> no caso de CDZFA-1. Estes valores não mostram uma diferença muito significativa no caso de adsorção e de dessorção. No entanto, os números obtidos podem indicar uma melhor tendência na capacidade de adsorção da primeira (ZFA).

Observando os resultados, a ZFA tem uma superfície específica superior e, *a priori*, uma maior capacidade de adsorção. Em relação às curvas, não foi observada variação significativa entre as duas zeólitas, ZFA e CDZFA.

#### e) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

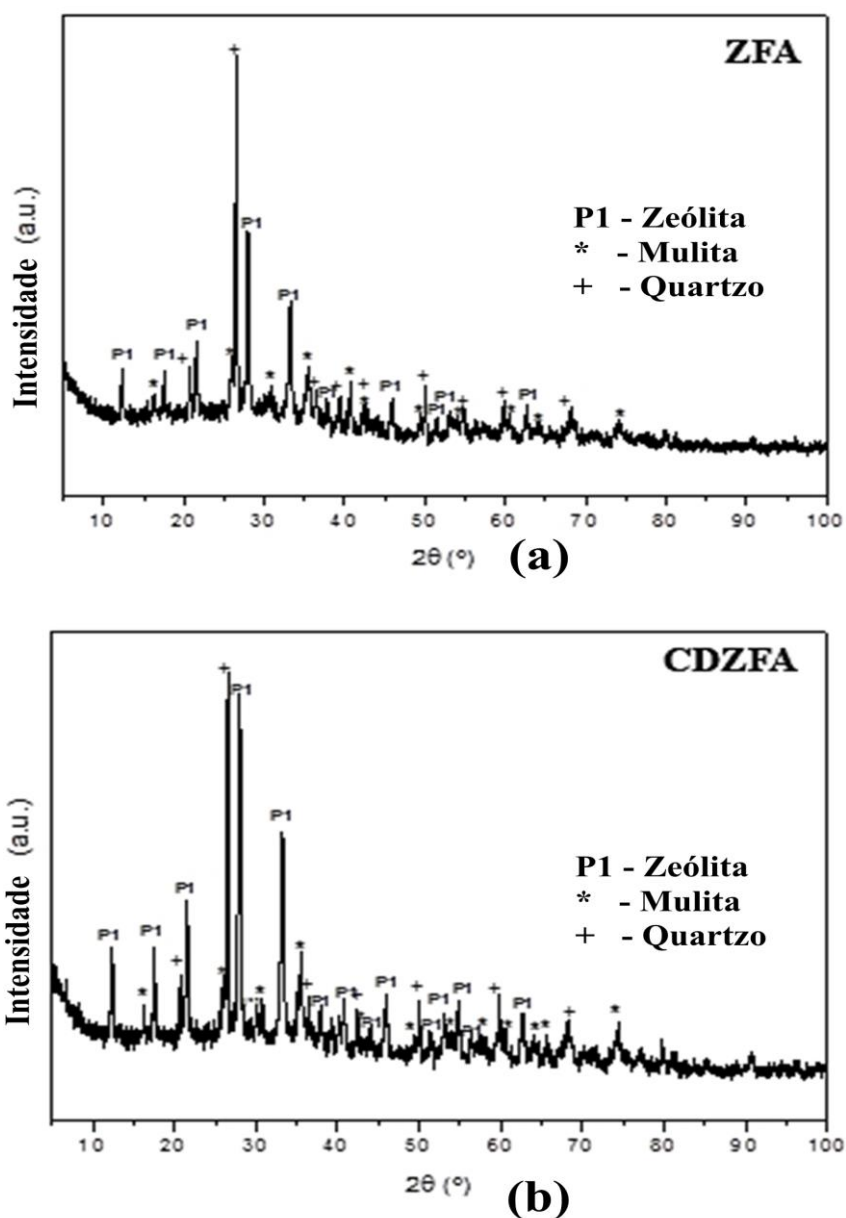
As cinzas de carvão utilizados para obter ZFA apresentaram um difratograma (figura 19) com os componentes principais sendo quartzo cristalino ( $\text{SiO}_2$ ) e mulita ( $\text{Al}_{4,44}\text{Si}_{1,56}\text{O}_{9,78}$ ), e espécies em menor quantidade, como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). O material amorfo como aluminosilicato é demonstrado pelo amplo pico entre 15 a 30° ( $2\theta$ ). Estudos anteriores (conforme item 2.6.8) mostraram que cinzas de carvão geradas em usinas no Brasil têm características mineralógicas similares.



**Figura 19.** Difratograma por DRX de cinzas de carvão: \*, Mullita; +, Quartzo; x, magnetita; -, hematita

As figuras 20 (a) e 20 (b) mostram os difratogramas de DRX para ZFA e CDZFA, respectivamente. A análise de DRX mostra que para a zeólita ZFA, a NaP1 apresenta maior fase zeolítica do que os picos de quartzo e mulita, que permanecem após o tratamento hidrotérmico alcalino, no composto CDZFA-1. Os picos principais de raios-X do composto CDZFA foram muito próximos dos obtidos a partir do

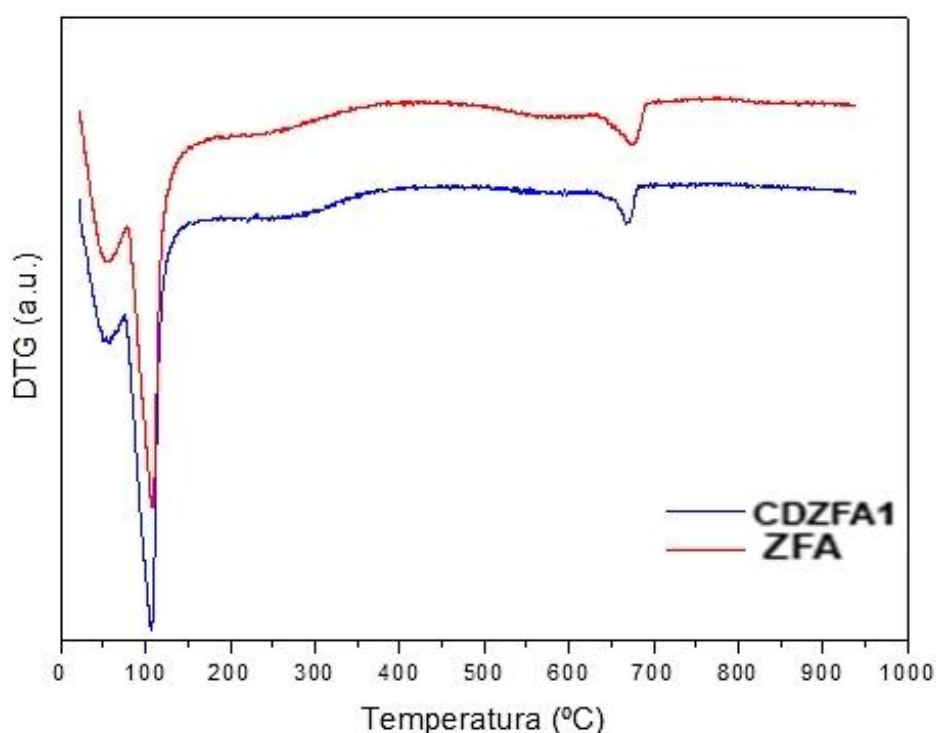
difratograma da zeólita ZFA, indicando que a natureza cristalina da zeólita NaP1, em comparação com a zeólita ZFA permanece intacta após a modificação com BCD. As figuras 25 (a) e (b) mostram também as estruturas irregulares a distâncias equidistantes, em espaçamento interlamelar para ambas as zeólitas (ZFA e CDZFA).



**Figura 20.** Difratograma RDX padrão para (a) ZFA, e (b) CDZFA-1: P1, zeólita Na-P1; \*, Mulita; +, Quartzo.

**f) Termogravimetria (TG) termogravimetria Diferencial (DTG) e análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As curvas de análise térmica das zeólitas ZFA e CDZFA mostraram quase o mesmo padrão, com pequena variação de temperatura para os eventos encontrados. A figura 21 mostra as curvas de DTG para a zeólita ZFA e a compósito CDZFA-1 e as temperaturas de desidratação e decomposição por desidroxilação são mostradas na tabela 12.



**Figura 21.** Curvas referentes a termografia diferencial para a ZFA e CDZFA

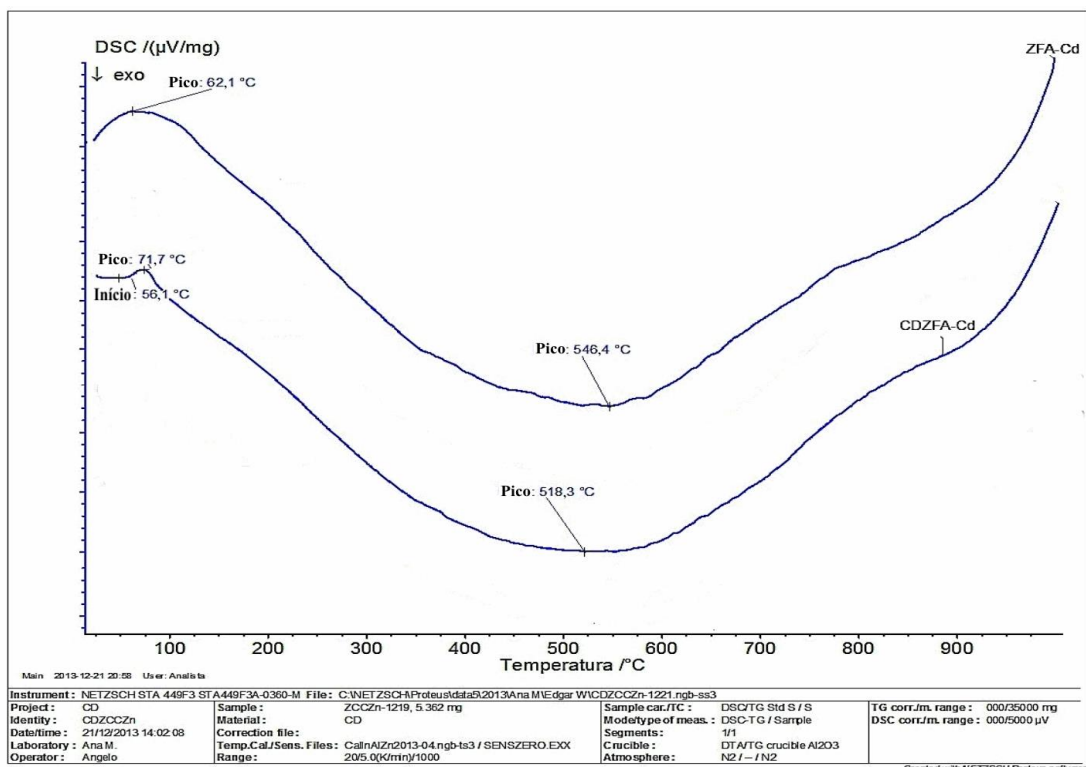
**Tabela 12.** Identificação dos picos do Termografia Diferencial - DTG

ZFA (°C)	CDZFA (°C)	Identificação
54,43	56,97	Desidratação (moléculas de água absorvidas)
107,82	106,55	
674,8	668,44	Desidroxilação

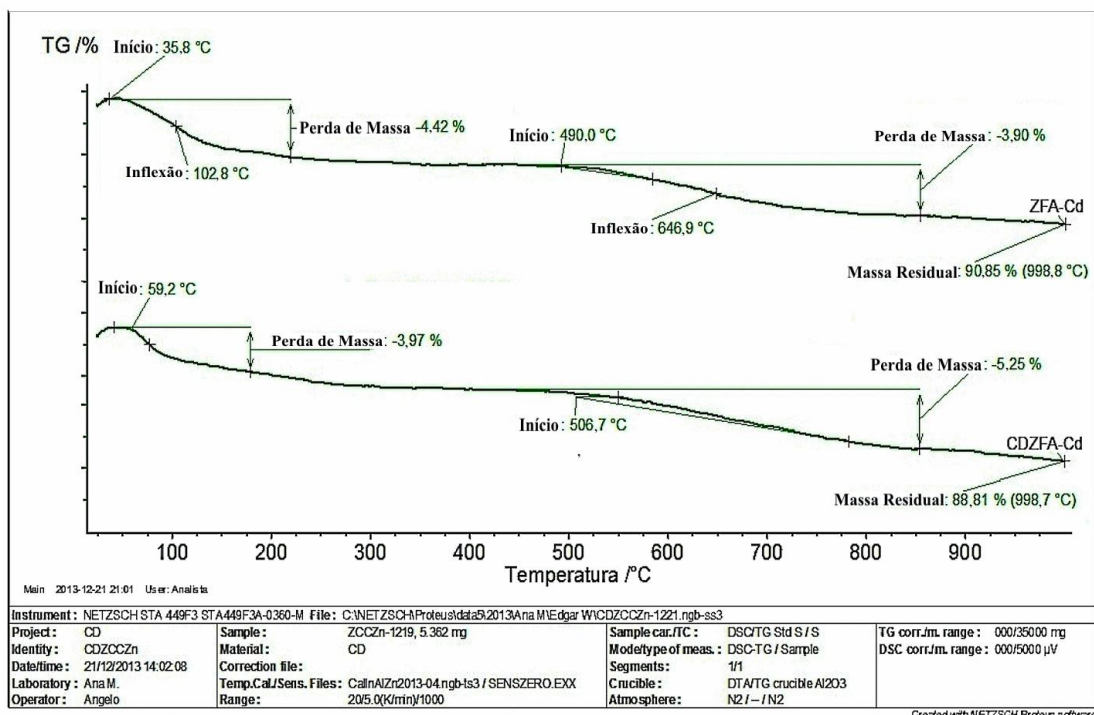
Os termogramas de análise de Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC para as zeólitas ZFA e CDZFA-1 após a complexação de  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 7, 220 g/L, são apresentados na figura 22(a). O perfil de DSC mostra um deslocamento do pico endotérmico correspondente à desidratação do zeólita com cádmio (ZFA-Cd) e zeólita modificada com cádmio (CDZFA-Cd) a 62,1 °C a 71,7 °C. O segundo pico característico é uma banda exotérmica correspondente à decomposição da zeólita, que passa de 546,4 °C para a zeólita ZFA-Cd, a 518,3 °C para o composto CDZFA-Cd, mostrando uma menor estabilidade térmica de CDZFA-Cd em relação à ZFA-Cd.

O perfil da termogravimetria - TG das curvas da zeólita (ZFA) e da zeólita modificada, por BCD (composto CDZFA-1), após complexação de  $\text{Cd}^{2+}$ , está apresentada na figura 22(b). As amostras de material zeolítico apresentam perda de massa em duas etapas. A primeira perda ocorre dentro da faixa de temperatura 100-300°C e corresponde à temperatura de desidratação da zeólita. A segunda perda de massa, entre 420 e 850°C, é atribuída à decomposição da zeólita. A massa residual das amostras ficou no valor de 90,85% para ZFA-Cd. Assim, o  $\text{Cd}^{2+}$  complexado com a zeólita ZFA confere uma estabilidade térmica mais elevada para o zeólita.





(a)



(b)

**Figura 22.** (a) termografia por DSC da zeólita ZFA complexada com  $\text{Cd}^{2+}$  e do compósito CDZFA-1 complexada com  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 7, (b) termografia TG da zeólita ZFA complexada com  $\text{Cd}^{2+}$  e do compósito CDZFA-1 complexada com  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 7.

### g) MEDIÇÕES DO POTENCIAL ZETA

De acordo com estudos anteriores descritos no estado da arte, as zeólitas CDZFA-1 e ZFA representam estruturas estáveis (conforme tabela 10). O fator mais importante que afeta o potencial zeta é o pH.

A tabela 13 mostra o potencial zeta das zeólitas ZFA e CDZFA-1 antes e depois da complexação de íons metálicos a pH 7. O potencial zeta das zeólitas ZFA e CDZFA-1, em água bidestilada (medido a pH 7,6 e 8,1, respectivamente) foi de -34,0 e -37,1 mV, respectivamente. Um valor negativo indica que a complexação de íons metálicos na zeólita ZFA está mais próxima da camada dielétrica do material, principalmente por atração eletrostática. Para o compósito CDZFA-1, o potencial zeta teve um valor mais positivo para o  $\text{Cd}^{2+}$ . Pode-se deduzir que a complexação de íons  $\text{Cd}^{2+}$  pode estar internalizada na camada dielétrica para o compósito CDZFA-1. A adsorção pode ser atribuída à adsorção química ou adsorção específica (YU *et al.*, 2014), por complexação.

**Tabela 13.** Valores do potencial zeta antes e depois da complexação de íons metálicos a pH 7 para as zeólitas ZFA e CDZFA-1 ( $\text{Cd}^{2+}$  20 ppm).

ZEOLITA	Potencial Zeta (mV)	COMPÓSITO	Potencial Zeta (mV)
ZFA	-34,0	CDZFA	-37,1
ZFA-Cd	-40,8	CDZFA-Cd	-36,3

As caracterizações por MEV, EDS, FTIR, termogravimetria, mapas e potencial zeta mostraram a capacidade de complexação do íon metálico  $\text{Cd}^{2+}$  com a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1. Ambos os materiais zeolíticos mostraram ótima capacidade de remediação do metal Cd.

No Anexo 1 são mostradas outras caracterizações de espectros por EDS, feitas para comprovar a presença do íon  $\text{Cd}^{2+}$  na BCD, na zeólita ZFA e no compósito CDZFA-1.



## **4.2 PARTE 2 – RESULTADOS - USO DE ZEÓLITA ZFA E COMPÓSITO CDZFA-1 PARA REMEDIAÇÃO DO CHUMBO(II) E DO O ZINCO (II), EM ÁGUA BIDEUTILADA.**

### **4.2.1 ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO**

Estudou-se a complexação de  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  nas zeólitas ZFA e CDZFA-1, como uma função da sua concentração inicial e o pH da solução inicial (4, 5, 6, 7, 7.5, 8 e 9). Os resultados foram muito semelhantes aos apresentados para o  $Cd^{2+}$ .

A complexação dos íons metálicos sobre ambos os adsorventes foi praticamente total ( $\geq 95\%$ ) para todas as concentrações inicial e intervalo de pH estudados. Proporcionalmente a quantidade de íons metálicos adsorvidos aumentou à medida que aumentou-se a concentração inicial. Embora a eficiência de remoção dos dois adsorventes seja muito semelhante, o composto CDZFA-1 apresentou maior eficiência de remoção na maioria dos casos, para os metais  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .

Os valores da tabela 14 mostram que há uma grande redução do íon  $Pb^{2+}$ , para cada uma das três concentrações testadas. Proporcionalmente, a redução foi maior na concentração mais elevada, ou seja, 50 ppm (real de 49,03 ppm). Apesar de valores muito próximos, sem diferença significativa analisada para as duas zeólitas, a CDZFA-1 apresentou em quase todos pH (50 ppm) examinados, a tendência para uma maior eficácia na remoção de íons de metais de  $Pb^{2+}$  do que para a zeólita ZFA. O mesmo foi observado para concentrações de 8 ppm (8,44 ppm) e 20 ppm (20,59 ppm) em que a zeólita modificada com beta-ciclodextrina (CDZFA-1) mostra uma tendência para uma maior eficácia na remoção de íon de metal  $Pb^{2+}$  em relação à zeólita ZFA. Para metal chumbo, a descarga de efluentes máximo permitido Segundo a resolução nº 430 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente - Brasil) é de 0,5 mg/L.

Para obter os valores aprovados pela resolução nº 430 do CONAMA, nas remediações de Pb (II) estudadas, é necessário repetir o processo (batelada).

**Tabela 14.** Efeitos da concentração inicial e pH com a complexação de Pb(II) pelas zeólitas ZFA e CDZFA-1

Conc. Inicial -->	ZFA-49,03 ppm		CDZFA-49,03 ppm		ZFA-20,59 ppm		CDZFA-20,59 ppm		ZFA-8,44 ppm		CDZFA-8,44 ppm	
pH	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)
<b>4</b>	<b>0,85</b>	<b>98,3</b>	<b>0,55</b>	<b>98,9</b>	<b>0,98</b>	<b>95,2</b>	<b>1,00</b>	<b>95,1</b>	<b>0,82</b>	<b>90,3</b>	<b>1,13</b>	<b>86,6</b>
<b>5</b>	<b>1,42</b>	<b>97,1</b>	<b>1,08</b>	<b>97,8</b>	<b>1,20</b>	<b>94,2</b>	<b>0,79</b>	<b>96,2</b>	<b>0,33</b>	<b>96,1</b>	<b>0,77</b>	<b>90,9</b>
<b>6</b>	<b>0,56</b>	<b>98,9</b>	<b>0,06</b>	<b>99,9</b>	<b>1,28</b>	<b>93,8</b>	<b>1,05</b>	<b>94,9</b>	<b>0,86</b>	<b>89,8</b>	<b>0,99</b>	<b>88,3</b>
<b>7</b>	<b>1,66</b>	<b>96,6</b>	<b>0,73</b>	<b>98,5</b>	<b>0,91</b>	<b>95,6</b>	<b>0,99</b>	<b>95,2</b>	<b>0,84</b>	<b>90,0</b>	<b>1,00</b>	<b>88,2</b>
<b>7.5</b>	<b>0,82</b>	<b>98,3</b>	<b>0,63</b>	<b>98,7</b>	<b>1,08</b>	<b>94,8</b>	<b>0,99</b>	<b>95,2</b>	<b>0,96</b>	<b>88,6</b>	<b>0,84</b>	<b>90,0</b>
<b>8</b>	<b>1,69</b>	<b>96,6</b>	<b>1,68</b>	<b>96,6</b>	<b>1,10</b>	<b>94,7</b>	<b>1,28</b>	<b>93,8</b>	<b>0,74</b>	<b>91,2</b>	<b>0,99</b>	<b>88,3</b>
<b>9</b>	<b>2,71</b>	<b>94,5</b>	<b>1,96</b>	<b>96,0</b>	<b>1,50</b>	<b>92,7</b>	<b>1,57</b>	<b>92,4</b>	<b>1,43</b>	<b>83,1</b>	<b>1,15</b>	<b>86,4</b>

As tabelas 15, 16 e 17 mostram a capacidade de complexação para o  $Pb^{2+}$  para as concentrações iniciais de 49,03 ppm, 20,59 ppm e 8,44 ppm, respectivamente.

**Tabela 15.** Capacidade de complexação do  $Pb^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $Pb^{2+}$ ,  $C_o = 49,03$  ppm

pH	$C_f$ ppm	$C_f$ ppm	q (mg/g)	q (mg/g)
	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>
4	0,85	0,55	9,64	9,70
5	1,42	1,08	9,52	9,59
6	0,56	0,06	9,69	9,79
7	1,66	0,73	9,47	9,66
7,5	0,82	0,63	9,64	9,68
8	1,69	1,68	9,47	9,47
9	2,71	1,96	9,26	9,41

**Tabela 16.** Capacidade de complexação do  $Pb^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $Pb^{2+}$ ,  $C_o = 20,59$  ppm

pH	$C_f$ ppm	$C_f$ ppm	q (mg/g)	q (mg/g)
	ZFA	CDZFA	ZFA	CDZFA
4	0,98	1	3,92	3,92
5	1,2	0,79	3,88	3,96
6	1,28	1,05	3,86	3,91
7	0,91	0,99	3,94	3,92
7,5	1,08	0,99	3,90	3,92
8	1,1	1,28	3,90	3,86
9	1,5	1,57	3,82	3,80

**Tabela 17.** Capacidade de complexação do  $Pb^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $Pb^{2+}$ ,  $C_o = 8,44$  ppm

pH	$C_f$ ppm	$C_f$ ppm	q (mg/g)	q (mg/g)
	ZFA	CDZFA	ZFA	CDZFA
4	0,82	1,13	1,52	1,46
5	0,33	0,77	1,62	1,53
6	0,86	0,99	1,52	1,49
7	0,84	1	1,52	1,49
7,5	0,96	0,84	1,50	1,52
8	0,74	0,99	1,54	1,49
9	1,43	1,15	1,40	1,46

Os valores relativos à capacidade de complexação do  $Pb^{2+}$  sobre a zeólita e o composto, nas tabelas 15, 16 e 17 mostram que não há uma modificação significativa em relação ao pH, dentro da mesma concentração inicial, indicando que o metal é adsorvido em sítios independentes do pH.

Os valores obtidos mostrados na tabela 18 mostram que houve uma grande redução do  $Zn(II)$ , para cada uma das três concentrações testadas. Proporcionalmente, a redução foi maior na concentração intermediária, ou seja, 100 ppm (96,71 ppm). Apesar de valores muito próximos sem diferença significativa

analisados para os dois zeólitos, O CDZFA apresentou em quase todos examinados pH (100 ppm e 50 ppm), a tendência para uma maior eficácia na remoção de íons de metais de Zn (II) para o composto CDZFA. Para concentrações de 200 ppm (194,88 ppm) em que a zeólita modificada com BDC (CDZFA-1) mostra uma tendência para uma menor eficácia na remoção de íon de metal de Zn (II) em relação ao zeólita ZFA. Para o metal Zn, a descarga de efluentes máxima permitida, segundo a resolução 430 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Meio Ambiente - Brasil), é de 5 mg/L.

**Tabela 18.** Efeito da concentração inicial e do pH para o Zn (II) adsorvido por ZFA e CDZFA-1.

<b>Conc. Inicial →</b>	<b>ZFA-194,89 ppm</b>		<b>CDZFA-194,89 ppm</b>		<b>ZFA-96,72 ppm</b>		<b>CDZFA-96,72 ppm</b>		<b>ZFA-48,58 ppm</b>		<b>CDZFA-48,58 ppm</b>	
	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)
<b>4</b>	<b>30,39</b>	<b>84,4</b>	<b>33,50</b>	<b>82,8</b>	<b>1,25</b>	<b>98,7</b>	<b>1,29</b>	<b>98,7</b>	<b>0,51</b>	<b>99,0</b>	<b>0,67</b>	<b>98,6</b>
<b>5</b>	<b>20,39</b>	<b>89,5</b>	<b>33,23</b>	<b>83,0</b>	<b>1,07</b>	<b>98,9</b>	<b>1,09</b>	<b>98,9</b>	<b>0,62</b>	<b>98,7</b>	<b>0,59</b>	<b>98,8</b>
<b>6</b>	<b>24,12</b>	<b>87,6</b>	<b>32,31</b>	<b>83,4</b>	<b>0,65</b>	<b>99,3</b>	<b>0,52</b>	<b>99,5</b>	<b>1,18</b>	<b>97,6</b>	<b>1,10</b>	<b>97,7</b>
<b>7</b>	<b>1,14</b>	<b>99,4</b>	<b>5,52</b>	<b>97,2</b>	<b>2,76</b>	<b>97,1</b>	<b>0,65</b>	<b>99,3</b>	<b>0,72</b>	<b>98,5</b>	<b>0,62</b>	<b>98,7</b>
<b>7.5</b>	<b>0,21</b>	<b>99,9</b>	<b>0,14</b>	<b>99,9</b>	<b>1,01</b>	<b>99,0</b>	<b>0,52</b>	<b>99,5</b>	<b>0,21</b>	<b>99,6</b>	<b>0,38</b>	<b>99,2</b>
<b>8</b>	<b>0,48</b>	<b>99,8</b>	<b>0,28</b>	<b>99,9</b>	<b>0,62</b>	<b>99,4</b>	<b>0,79</b>	<b>99,2</b>	<b>0,29</b>	<b>99,4</b>	<b>0,17</b>	<b>99,7</b>
<b>9</b>	<b>0,23</b>	<b>99,9</b>	<b>0,34</b>	<b>99,8</b>	<b>0,84</b>	<b>99,1</b>	<b>0,64</b>	<b>99,3</b>	<b>0,92</b>	<b>98,1</b>	<b>0,31</b>	<b>99,4</b>

As tabelas 19, 20 e 21 mostram a capacidade de complexação para o  $\text{Zn}^{2+}$  para as concentrações iniciais de 194,87 ppm, 96,72 ppm e 48,50 ppm, respectivamente.

**Tabela 19.** Capacidade de complexação do  $\text{Zn}^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $C_0 = 194,87$  ppm

pH	$C_f$ ppm	$C_f$ ppm	q (mg/g)	q (mg/g)
	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>
4	30,39	33,5	32,9	32,3
5	20,39	33,23	34,9	32,3
6	24,12	32,31	34,2	32,5
7	1,14	5,52	38,7	37,9
7,5	0,21	0,14	38,9	39,0
8	0,48	0,28	38,9	39,0
9	0,23	0,34	38,9	38,9

**Tabela 20.** Capacidade de complexação do  $\text{Zn}^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $C_0 = 96,72$  ppm

pH	$C_f$ ppm	$C_f$ ppm	q (mg/g)	q (mg/g)
	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>
4	1,25	1,29	19,1	19,1
5	1,07	1,09	19,1	19,1
6	0,65	0,52	19,2	19,2
7	2,76	0,65	18,8	19,2
7,5	1,01	0,52	19,1	19,2
8	0,62	0,79	19,2	19,2
9	0,84	0,64	19,2	19,2

**Tabela 21.** Capacidade de complexação do  $\text{Zn}^{2+}$  sobre ZFA e CDZFA-1 em diferentes pHs  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $C_0 = 48,50$  ppm

pH	$C_f$ ppm	$C_f$ ppm	q (mg/g)	q (mg/g)
	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>	<b>ZFA</b>	<b>CDZFA</b>
4	0,51	0,67	9,60	9,57
5	0,62	0,59	9,58	9,58
6	1,18	1,1	9,46	9,48
7	0,72	0,62	9,56	9,58
7,5	0,21	0,38	9,66	9,62
8	0,29	0,17	9,64	9,66
9	0,92	0,31	9,52	9,64

Os valores relativos à capacidade de complexação do  $\text{Zn}^{2+}$  sobre a zeólita e o compósito, nas tabelas 8, 9 e 10 mostram que não há uma modificação significativa em relação ao pH, dentro da mesma concentração inicial, indicando que o metal é adsorvido em sítios independentes do valor de pH.

Os valores relacionados à capacidade de complexação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  para a zeólita ZFA e para o compósito CDZFA-1 foram muito semelhantes nas mesmas concentrações, não apresentando variação significativa.

Da mesma forma que para o Cádmio, foram feitas as caracterizações por MEV, EDS, FTIR, termogravimetria, mapas e potencial zeta para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

A capacidade de complexação dos íons metálicos sobre a zeólita ZFA e compósito CDZFA-1 dessas análises foram muito semelhantes ao apresentado pelo  $\text{Cd}^{2+}$ . O intuito destas duas primeiras partes do estudo de remediação era o de comprovar a capacidade de complexação de metais com a zeólita ZFA e do compósito CDZFA-1 em solução com água bidestilada, e desta forma, assim foi feito.

Os ensaios de caracterização para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  desta tese estão no Anexo 2.

### 4.3 PARTE 3 - ESTUDO DE REMEDIAÇÃO DOS ÍONS CD(II), PB(II) E ZN(II) EM AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU

#### 4.3.1 ESTUDO DE REMEDIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ E $\text{Zn}^{2+}$ EM AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU.

Estudou-se a complexação dos íons, em separado,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com as zeólitas ZFA e CDZFA-1, como uma função da sua concentração inicial e do pH, 4 e 7 da solução de partida, utilizando-se amostra de água do rio Iguaçu.

A tabela 22 mostra o efeito da concentração inicial da contaminação, em laboratório, (50 ppm) e pH (7 e 10), de amostra de água do Rio Iguaçu, antes e após a remediação com as zeólitas ZFA e compósito CDZFA-1 para os íons (a)  $\text{Cd}^{2+}$  (b)  $\text{Pb}^{2+}$  e (c)  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente.

**Tabela 22.** Efeito da concentração inicial (50 ppm) e pH (7 e 10), em água do Rio Iguaçu, antes e após a remediação com as zeólitas ZFA e compósito CDZFA-1, para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

IC (***) -->	Cd - ZFA-47,35 ppm		Cd - CDZFA- 47,35 ppm	
pH	Concentração Cd (ppm)	Redução Cd (%)	Concentração Cd (ppm)	Redução Cd (%)
4	0,93	98,0%	0,59	98,8%
7	5,02	89,4%	5,58	88,2%
IC (***) -->	Pb - ZFA-46.81 ppm		Pb - CDZFA-46.81 ppm	
pH	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)
4	8,84	81,1%	7,90	83,1%
7	4,38	90,6%	3,05	93,5%
IC (***) -->	Zn - ZFA-44,35 ppm		Zn - CDZFA-44,35 ppm	
pH	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)
4	8,80	80,2%	6,14	86,2%
7	6,58	85,2%	5,96	86,6%

Para o o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , ambos os materiais zeolíticos ZFA e CDZFA-1, em pH 7, conferiram uma remediação com percentual acima de 98%, em amostra de água do rio. Se observado no mesmo pH, em água bidestilada, os valores também foram acima de 98% (tabela 7, item 4.1.2). No pH 10, em água do rio, a remediação ficou próxima a 88 e 89% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente). Em água bidestilada, o rendimento foi da ordem de 98% para ambas as zeólitas (tabela 7, item 4.1.2).

Para o o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1, em pH 7, conferiram um rendimento na remediação de 81 e 83% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente), em água de rio. No mesmo pH, em água bidestilada, foram de 98 e 99% (tabela 14, item 4.2.1). No pH 10, em água do rio, 90 e 93% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente) e na ordem de 97 e 98% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente) para a solução contendo o íon metálico em água bidestilada (tabela 14, item 4.2.1).

A remediação da zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1 para o íon  $\text{Zn}^{2+}$ , em pH 7, foi de 80 e 86%, respectivamente, em água contaminada em laboratório de rio. Para o mesmo pH, em água bidestilada, os valores foram de 98 e 97% (tabela 18, item 4.2.1). No pH 10, em água contaminada em laboratório de rio, 85 e 86% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente) e na ordem de 96 e 97% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente) as zeólitas, em água bidestilada (tabela 18, item 4.2.1).

Para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , os materiais zeolíticos tiveram um comportamento melhor de remediação no pH 7, enquanto que, para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  observou-se uma melhor remediação no pH 10. Apesar de valores muito próximos sem diferença significativa analisados para os dois materiais zeolíticos, o compósito CDZFA-1 apresentou a tendência de maior eficácia na remoção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em relação à zeólita ZFA.

Trabalhando-se com uma concentração inicial de 50 ppm em  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Zn(II)}$ , para atingir os limites da resolução nº 430/2011 do CONAMA, é necessário trabalhar no processo do tipo batelada (ou em ciclos), repetindo o processo novamente, ou aumentar o percentual de material zeolítico em relação à quantidade de água.

A tabela 23 mostra os resultados da remediação onde os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram colocados de maneira simultânea, com concentração de 50 ppm cada um, em solução ácida (água bidestilada, pH 2). Após, os pHs foram ajustados para



para 4, 7 e 10, para avaliar os efeitos do pH sobre a efetividade de remediação e o comportamento dos materiais zeolíticos (ZFA e CDZFA-1) sobre esses três íons metálicos, em conjunto.

**Tabela 23.** Efeitos da concentração inicial de 50 ppm, nos pHs 4, 7 e 10, na remediação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , utilizando a zeólita ZFA e a compósito CDZFA-1, em água bidestilada.

ÁGUA BIDEISTILADA				
IC (***) →	<b>Cd - ZFA-48.93 ppm</b>		<b>Cd - CDZFA-48.93 ppm</b>	
<b>pH</b>	<b>Concentração Cd (ppm)</b>	<b>Redução Cd (%)</b>	<b>Concentração Cd (ppm)</b>	<b>Redução Cd (%)</b>
<b>4</b>	<b>0,49</b>	<b>99,0%</b>	<b>0,37</b>	<b>99,2%</b>
<b>7</b>	<b>0,89</b>	<b>98,2%</b>	<b>0,25</b>	<b>99,5%</b>
<b>10</b>	<b>1,10</b>	<b>97,8%</b>	<b>1,59</b>	<b>96,8%</b>
IC (***) →	<b>Pb - ZFA-47,99 ppm</b>		<b>Pb - CDZFA-47,99 ppm</b>	
<b>pH</b>	<b>Concentração Pb (ppm)</b>	<b>Redução Pb (%)</b>	<b>Concentração Pb (ppm)</b>	<b>Redução Pb (%)</b>
<b>4</b>	<b>0,97</b>	<b>98,0%</b>	<b>0,69</b>	<b>98,6%</b>
<b>7</b>	<b>1,81</b>	<b>96,2%</b>	<b>0,77</b>	<b>98,4%</b>
<b>10</b>	<b>1,76</b>	<b>97,7%</b>	<b>2,06</b>	<b>95,7%</b>
IC (***) →	<b>Zn - ZFA-49.07 ppm</b>		<b>Zn - CDZFA-49.07 ppm</b>	
<b>pH</b>	<b>Concentração Zn (ppm)</b>	<b>Redução Zn (%)</b>	<b>Concentração Zn (ppm)</b>	<b>Redução Zn (%)</b>
<b>4</b>	<b>1,29</b>	<b>97,4%</b>	<b>1,03</b>	<b>97,9%</b>
<b>7</b>	<b>2,63</b>	<b>94,6%</b>	<b>0,90</b>	<b>98,2%</b>
<b>10</b>	<b>1,15</b>	<b>97,7%</b>	<b>1,59</b>	<b>96,8%</b>

Os valores da remediação, em água bidestilada, dos três íons ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) colocados simultaneamente, em pHs 4, 7 e 10, com uma concentração de 50 ppm, mostraram que a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1 tiveram um comportamento similar, sendo que a complexação preferencial foi para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , seguido pelos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Quando é feita a mesma análise, em pH 10, a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1, também tiveram um comportamento similar. Porém a complexação preferencial observada foi para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , seguido pelo íon  $\text{Pb}^{2+}$ .

Na comparação dos íons colocados de forma simultânea em relação aos mesmos colocados em separado, os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  mantiveram certa

semelhança, na remediação pelos materiais zeolíticos (ZFA e CDZFA-1), para os pHs 4 e 7. (tabela 7 para o  $\text{Cd}^{2+}$ , tabela 14 para o  $\text{Pb}^{2+}$  e tabela 18 para o  $\text{Zn}^{2+}$ ).

O compósito CDZFA-1, nos pHs 4 e 7, teve um comportamento relativamente melhor na remediação dos três íons, em relação à zeólita ZFA. Já no pH10, a zeólita ZFA teve um comportamento melhor na remediação dos três íons, em relação ao compósito CDZFA-1. No pH 10 os valores de remediação dos três íons ficaram menores, em relação aos valores obtidos quando feitos em separado. Este fato será explicado um pouco mais adiante, de posse das micrografias por MEV e MEV-EDS.

Novamente, trabalhando-se com uma concentração inicial de 50 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , de forma simultânea, para atingir os valores aprovados pela resolução CONAMA 430 é necessário trabalhar no processo de tipo batelada (ou ciclo contínuo), repetindo o processo novamente, ou aumentar o percentual de material zeolítico em relação à quantidade de água.

A tabela 24 mostra os resultados da remediação onde os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , colocados de maneira simultânea, com concentração de 50 ppm cada um, em solução ácida, utilizando-se água do Rio Iguaçu, em pH 2. Após, o pH foi ajustado para 4, 7 e 10, para avaliar os efeitos e a efetividade do pH na remediação, bem como o comportamento dos materiais zeolíticos (ZFA e CDZFA-1) sobre os três íons metálicos, em conjunto.

**Tabela 24.** Efeitos da concentração inicial de 50 ppm, nos pHs 4, 7 e 10, na remediação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , utilizando a zeólita ZFA e a composto CDZFA-1, em água do rio Iguaçu.

ÁGUA DO RIO IGUAÇÚ				
IC (***) →	Cd - ZFA-50,29 ppm		Cd - CDZFA-50,29 ppm	
pH	Concentração Cd (ppm)	Redução Cd (%)	Concentração Cd (ppm)	Redução Cd (%)
4	2,25	95,5%	1,35	97,3%
7	0,88	98,2%	0,66	98,7%
10	4,33	91,4%	6,87	86,3%
IC (***) →	Pb - ZFA-49.29 ppm		Pb - CDZFA-49.29 ppm	
pH	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)	Concentração Pb (ppm)	Redução Pb (%)
4	8,06	83,6%	4,71	90,4%
7	5,45	88,9%	5,28	89,3%
10	11,76	82,4%	16,97	65,6%
IC (***) →	Zn - ZFA-49.98 ppm		Zn - CDZFA-49.98 ppm	
pH	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)	Concentração Zn (ppm)	Redução Zn (%)
4	8,95	82,1%	6,22	87,6%
7	4,69	90,6%	4,41	91,2%
10	8,80	82,4%	10,40	79,2%

Trabalhando na remediação de amostra de água do rio Iguaçu propositalmente contaminada com os íons ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) simultaneamente, em pH 4 e 7, com uma concentração de 50 ppm, as duas zeólitas (ZFA e CDZFA-1) tiveram um comportamento similar, continuando a preferência para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , havendo uma inversão agora, seguido pelo íon  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Quando é feita a mesma análise, em pH 10, as duas zeólitas (ZFA e CDZFA-1) tiveram um comportamento similar, demonstrando a preferência de complexação para com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , seguido pelo íon  $\text{Pb}^{2+}$ .

Os materiais zeolíticos ZFA e CDZFA-1 tiveram uma redução percentual, na remediação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , quando foi utilizada a água do rio Iguaçu, comparado à igual remediação feita, para os mesmos íons, quando em água bidestilada.

Isto já era um procedimento esperado, visto que a competição de outros metais e orgânicos (Tabela 3) pelo material zeolítico, em água do rio é bem maior do

que em água bidestilada, onde temos a ausência de outros metais ou de materiais orgânicos (conforme item 3.2.4 c).

Utilizando água do rio Iguaçu, contendo 50 ppm do íon  $\text{Cd}^{2+}$ , os materiais zeolíticos ZFA e CDZFA-1, em pH 4, conferiram uma remediação acima de 98%, em água de rio. Para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , no pH 7, em água do rio, 98% e 98,6% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente), e para o íon  $\text{Zn}^{2+}$ , em pH 7, em água do rio, 85 e 86% (ZFA e CDZFA-1, respectivamente). Colocando os três íons juntos, as zeólitas ZFA e CDZFA-1 retiraram, em pH 7, 98,3% de  $\text{Cd}^{2+}$  e 98,7% de  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente, 89,1% de  $\text{Pb}^{2+}$  e 89,4% de  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente e 90,2% de  $\text{Zn}^{2+}$  e 91,17% de  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. Com este estudo, são nítidas as possibilidades do uso das zeólitas ZFA e CDZFA-1 para a remediação de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  para o tratamento de águas oriundas de rios superficiais.

A tabela 25 mostra a capacidade de complexação para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  para a concentração inicial de 50 ppm, em água do Rio Iguaçu sobre a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1.

**Tabela 25:** Efeito do pH inicial na remoção dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (50 mg/L) em água do Rio Iguaçu sobre a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1.

pH	q (mg/g)	
	ZFA	CDZFA-1
<b><math>\text{Cd}^{2+}</math></b>		
<b>4</b>	9,28	9,35
<b>7</b>	8,46	8,35
<b><math>\text{Pb}^{2+}</math></b>		
<b>4</b>	7,60	7,78
<b>7</b>	8,49	8,75
<b><math>\text{Zn}^{2+}</math></b>		
<b>4</b>	7,11	7,64
<b>7</b>	7,55	7,68

A tabela 26 mostra a capacidade de complexação para os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  sobre a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1, colocados de forma simultânea em água bidestilada e água do rio Iguaçu, para a concentração inicial de 50 ppm.

**Tabela 26.** Efeito do pH inicial na remoção dos íons metálicos presentes em sistema ternário (50 mg/L cada) em água do Rio Iguaçu (RI) e em água bidestilada (AB) sobre a) zeólita ZFA e b) compósito CDZFA

	<b>a) Zeólita ZFA q (mg/g)</b>					
	<b>Cd</b>		<b>Pb</b>		<b>Zn</b>	
	<b>AB</b>	<b>RI</b>	<b>AB</b>	<b>RI</b>	<b>AB</b>	<b>RI</b>
<b>4</b>	9,69	8,12	9,40	7,98	9,58	8,08
<b>7</b>	9,66	8,12	9,44	7,97	9,55	8,08
<b>10</b>	9,56	8,15	9,25	8,01	9,29	8,14

	<b>b) Compósito CDZFA-1 q (mg/g)</b>					
	<b>Cd</b>		<b>Pb</b>		<b>Zn</b>	
	<b>AB</b>	<b>RI</b>	<b>AB</b>	<b>RI</b>	<b>AB</b>	<b>RI</b>
<b>4</b>	9,71	8,12	9,46	7,97	9,61	8,07
<b>7</b>	9,73	8,11	9,44	7,97	9,63	8,07
<b>10</b>	9,61	8,14	9,19	8,02	9,49	8,10

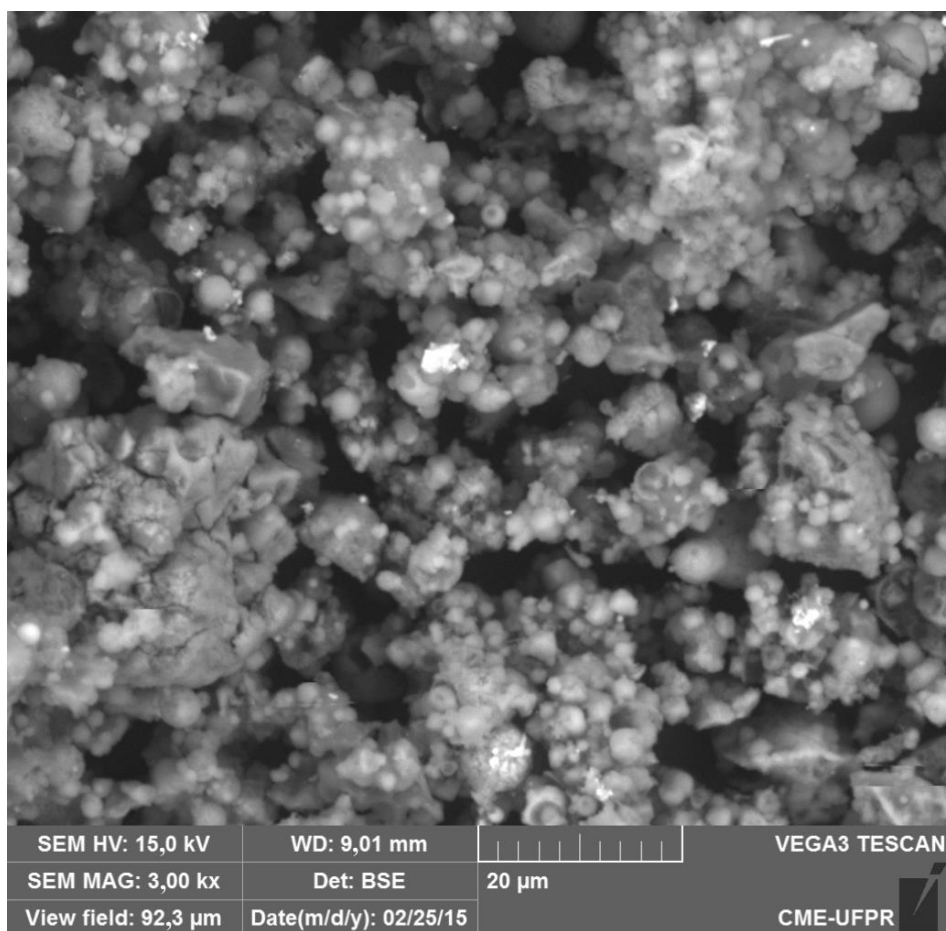
As tabelas 25 e 26 mostram uma pequena redução na capacidade de complexação da zeólita e do compósito quando foi utilizado a água contaminada em laboratório do rio Iguaçu, em relação à água bidestilada

#### 4.3.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

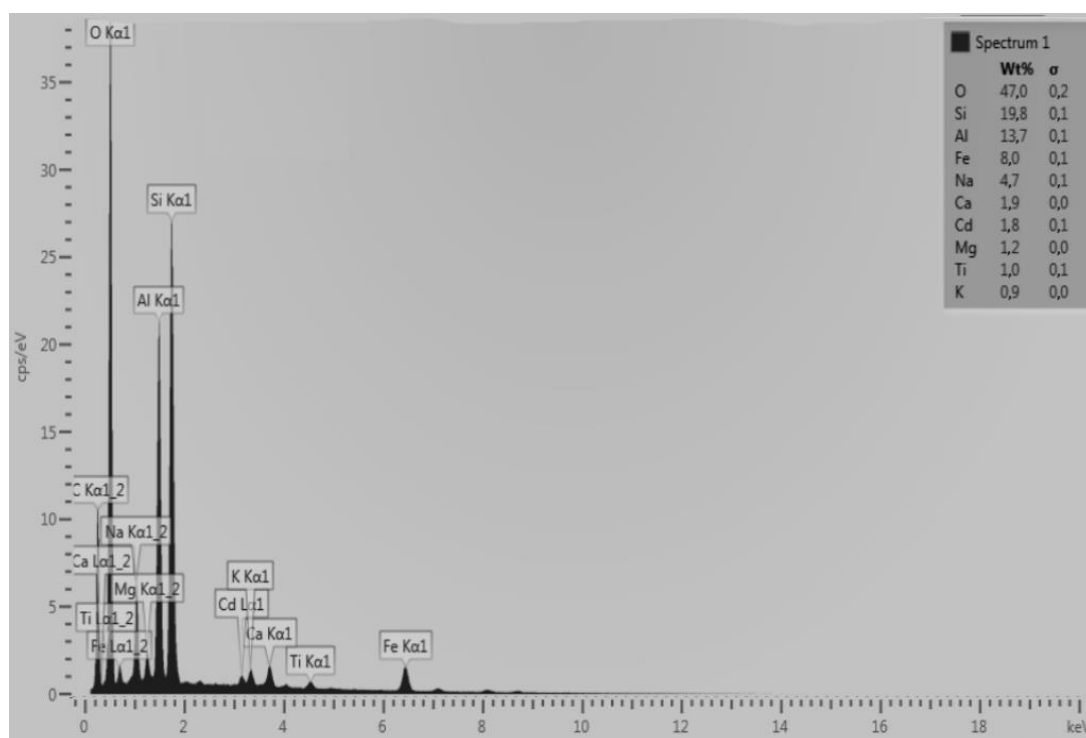
##### a) EDS – MEV- MAPA

As micrografias feitas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), sem metalização com ouro, utilizando elétrons secundários, sem metalização, são representadas nas figuras 23, 24 e 25. Em seguida, foram feitas novas micrografias, por MEV, com amostras metalizadas com ouro (figuras 51, 52 e 53).

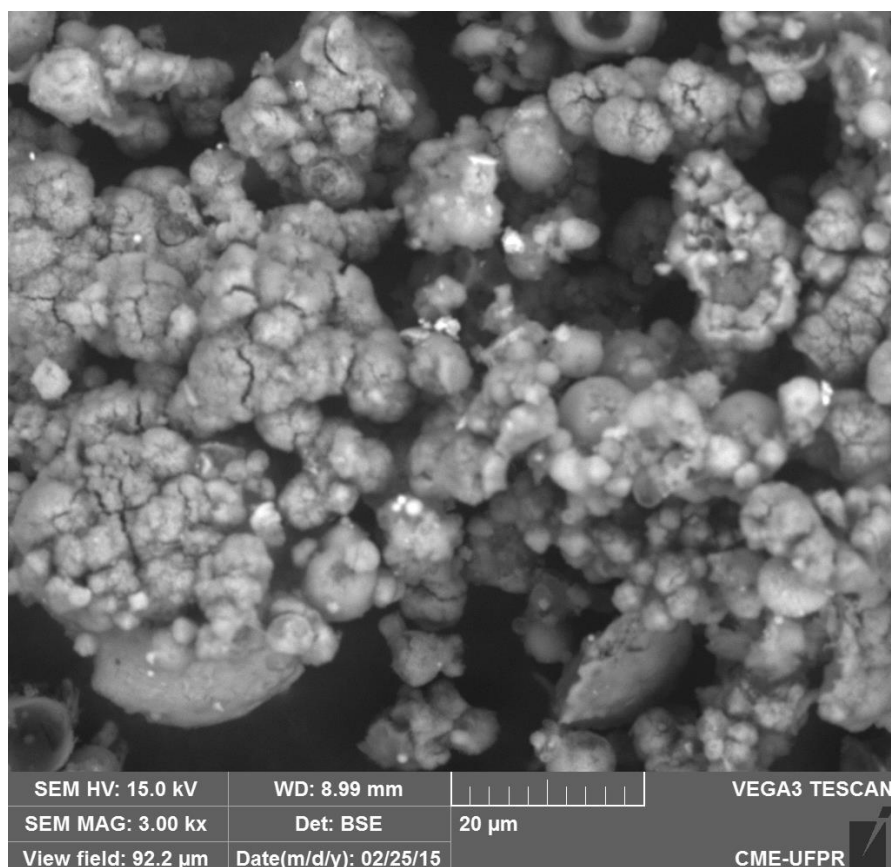
As figuras 23 (a) e (c) mostram as micrografias por MEV, sem metalização, aumento de 3000 vezes, 15,0 kV, e os espectros EDS (b) e (d) das zeólitas ZFA e CDZFA-1 após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio.



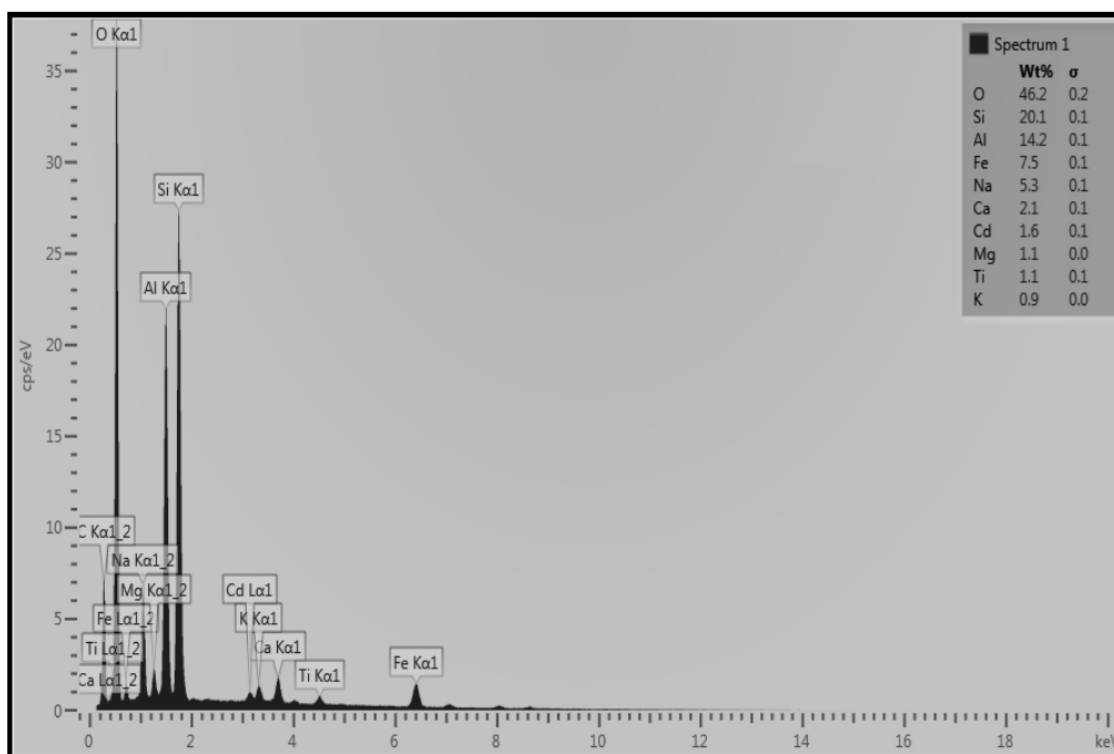
**Figura 23 (a).** Micrografia não metalizada por MEV da zeólita ZFA após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH 7, aumento de 3000 vezes, 15,0 kV.



**Figura 23(b).** Espectros EDS da Zeólita ZFA em água de rio, após complexação de  $\text{Cd}^{2+}$ , pH 7, 3000 X, 15 kV, 70 s, 34,8°.



**Figura 23(c).** Micrografia não metalizada MEV do compósito CDZFA-1 após complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15 kV.



**Figura 23(d).** Espectros EDS do compósito CDZFA-1 após complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH 7, 3 kx, 15 kV, 70 s, 34,7°.

Não é possível observar produtos insolúveis de hidrólise na zeólita ZFA e no composto CDZFA-1, figuras 48(a) e 48(c), respectivamente,.

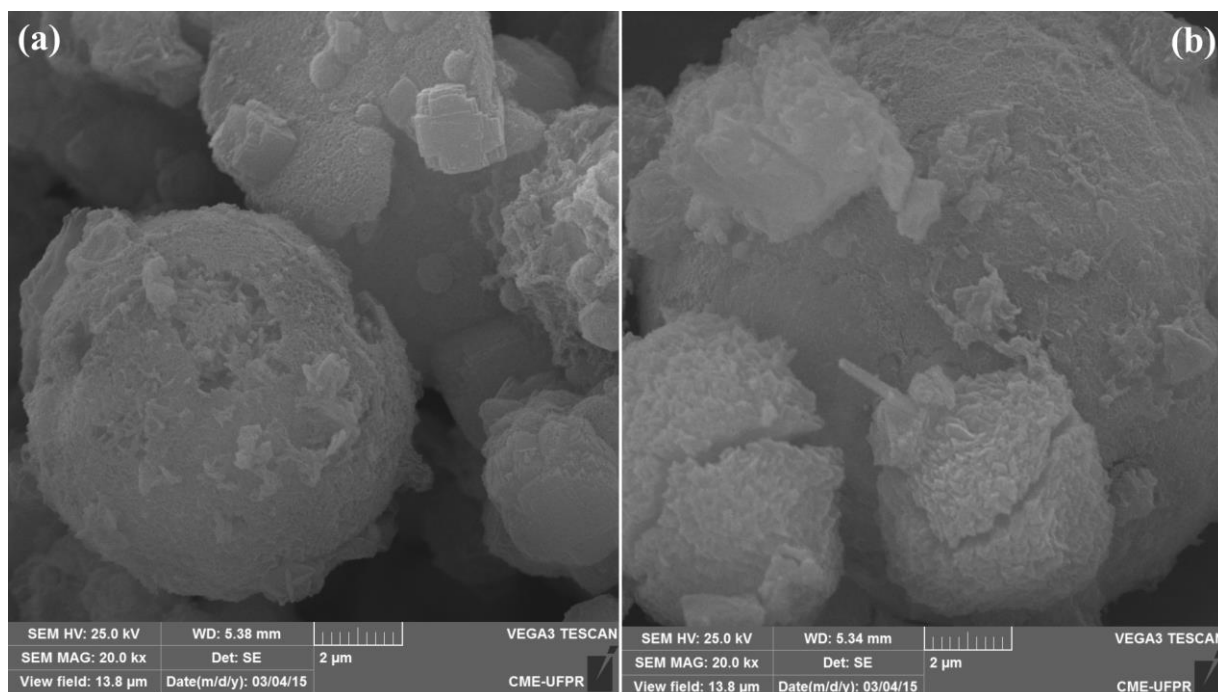
As figuras 23(b) e 23(d) mostram o EDS das zeólitas ZFA e CDZFA-1 após a remediação, do íon  $\text{Cd}^{2+}$ , em água do rio. O pico característico do Cd (em 3,133 keV) mostra a presença do mesmo na zeólita. Como não há a indicação de insolúveis, isso dá indícios de que todo o íon  $\text{Cd}^{2+}$  está complexado nas zeólitas ZFA e CDZFA-1.

De acordo com o estudado na revisão de literatura (item 2.6.2), em uma solução de 100 ppm de  $\text{Cd}^{2+}$ , em água pura, os produtos de hidróxidos insolúveis de  $\text{Cd}^{2+}$  começam a se formar após o pH 10, embora a primeira concentração significativa de hidróxido formado,  $\text{CdOH}^+$ , começa a formar-se em pH 8. Em pH 7 (de acordo com a figura 2) não há presença de precipitados provenientes da hidrólise do  $\text{Cd}^{2+}$  em água bidestilada. Neste pH, em água de rio e nesta concentração, as micrografias apresentadas nas figuras 23 (a) e 23 (c) comprovam o mencionado pelo estudo.

Também foram caracterizados os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em micrografia por MEV e EDS, apresentando resultados similares ao íon  $\text{Cd}^{2+}$ , em água do rio Iguaçu.

A figura 24 mostra as micrografias por MEV, metalizadas com ouro das zeólitas ZFA e CDZFA-1 após a complexação do íon  $\text{Cd}^{2+}$  em água de rio, pH 7, 20 kx, 25,0 kV.

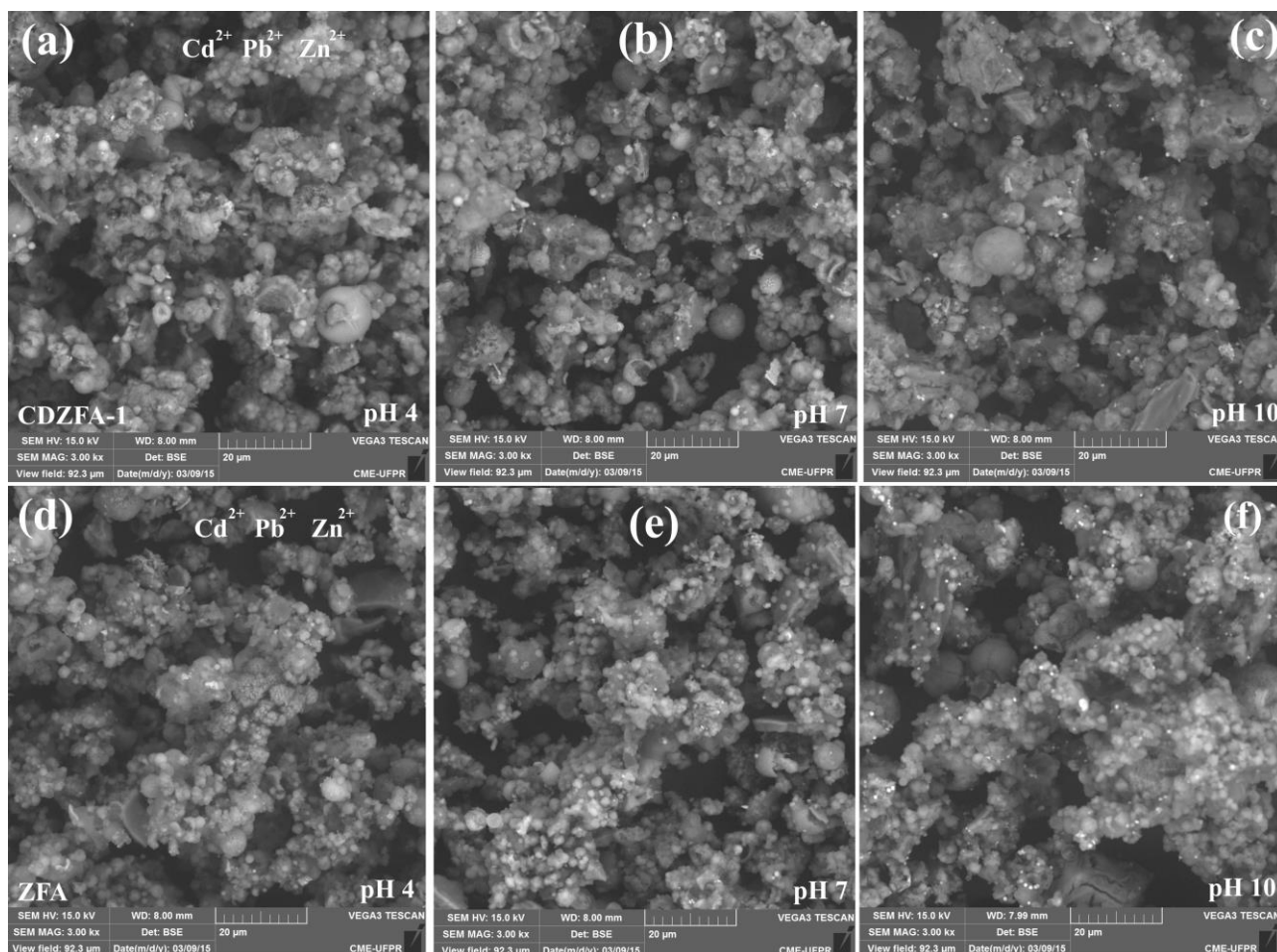




**Figura 24.** Micrografias MEV, metalizada com ouro, das zeólitas após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 20 kx, 25,0 kV: (a) ZFA (b) compósito CDZFA-1.

Na figura 24 as micrografias mostram uma semelhança entre a zeólita ZFA e o compósito CDZFA-1, nas respectivas remediações dos íon  $\text{Cd}^{2+}$ , quando foram feitas em amostra contaminada em laboratório de água do rio. Da mesma forma que a BCD formou um filme sobre o compósito CDZFA-1, o mesmo parece ter acontecido com a ZFA, quando espécies orgânicas da água do rio envolveram a zeólita ZFA. Isto explica, em parte, a semelhança nos resultados de ambas as zeólitas, em água do rio, na remediação de cada um dos íons metálicos,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Mesmo assim, o comportamento do compósito CDZFA-1, na remediação dos metais, no rio, em termos gerais, foi um pouco melhor do que o material de partida, a zeólita ZFA.

A figura 25 mostra a micrografia MEV, não metalizada, após a remediação pelas zeólitas ZFA e CDZFA, em água bidestilada, dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , 3 kx, 15,0 kV, em pHs 4, 7 e 10.



**Figura 25.** Micrografias por MEV do material zeolítico após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em água bidestilada, 3 kx, 15,0 kV, MEV não metalizado: (a) composto CDZFA-1, pH 4; (b) composto CDZFA-1, pH 7; (c) composto CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f) Zeólita ZFA, pH 10.

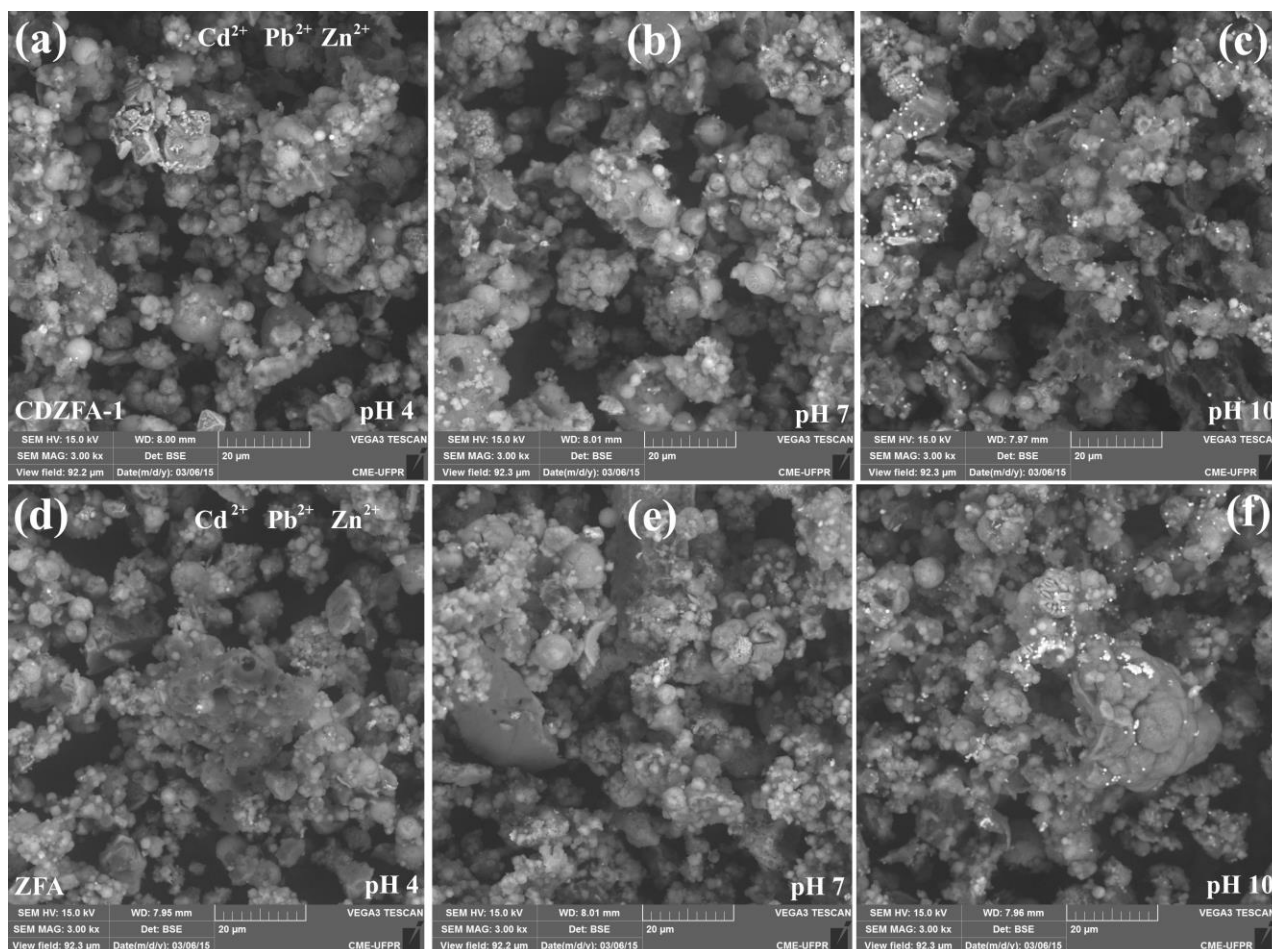
Nas figuras 25 (a) e (d), no pH 4, e nas figuras 25 (b) e (e), no pH 7, quase não existe a formação de produtos insolúveis.

Para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , de acordo com a figura 3(a), em uma solução de 100 ppm de  $\text{Pb}^{2+}$ , em água pura, os produtos de hidróxido insolúveis de  $\text{Pb}^{2+}$  começam a se formar após o pH 8, embora a primeira concentração significativa de hidróxido formado,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ , se inicia em pH 6. Nos pontos analisados por EDS, nos pH 4, 7 e 10, figura 25, não foram encontrados pontos onde a concentração de Pb fosse maior, indicando a formação de um possível precipitado de Pb nas condições ensaiadas.

Quanto a formação de insolúveis de Zn, de acordo com a figura 4, os hidróxidos de espécies insolúveis começam a se formar acima de pH 7. Assim, em 50 ppm de  $\text{Zn}^{2+}$  utilizados neste trabalho, pela especiação, em pH 4, os íons de zinco estão apenas na forma de  $\text{Zn}^{2+}$ , podendo se complexar à estrutura da BCD, sem a formação de produtos de hidrólise insolúveis, como mostra a figura 25(a) e 25(d), para as zeólitas ZFA e CDZFA. Os espectros de EDS mostraram o aumento de Zn em dois pontos analisados individualmente, no pH 7 e pH 10.

As figuras 25(b) e 25(e) mostram que parte dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  começa a hidrolisar, aparecendo um insolúvel inorgânico, sob a forma de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , que, em solução aquosa, no pH 7, está em equilíbrio com as espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Zn}(\text{OH})^+$ . A formação do precipitado de zinco não aparece com a mesma facilidade ou aparência com que aparece o precipitado de cádmio. Mas, mesmo em pH 7, a maior parte do íon zinco, encontra-se sob a forma de  $\text{Zn}^{2+}$ . Com isso espera-se uma complexação com a estrutura das zeólitas ZFA e CDZFA-1. O Mapa EDX/EDS (figura 29) comprova a complexação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com as zeólitas ZFA e CDZFA-1.

A figura 26 mostra a micrografia MEV, não metalizada, após a remediação pelas zeólitas ZFA e CDZFA, em água do rio Iguaçu, dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , 3 kx, 15,0 kV, em pHs 4, 7 e 10.

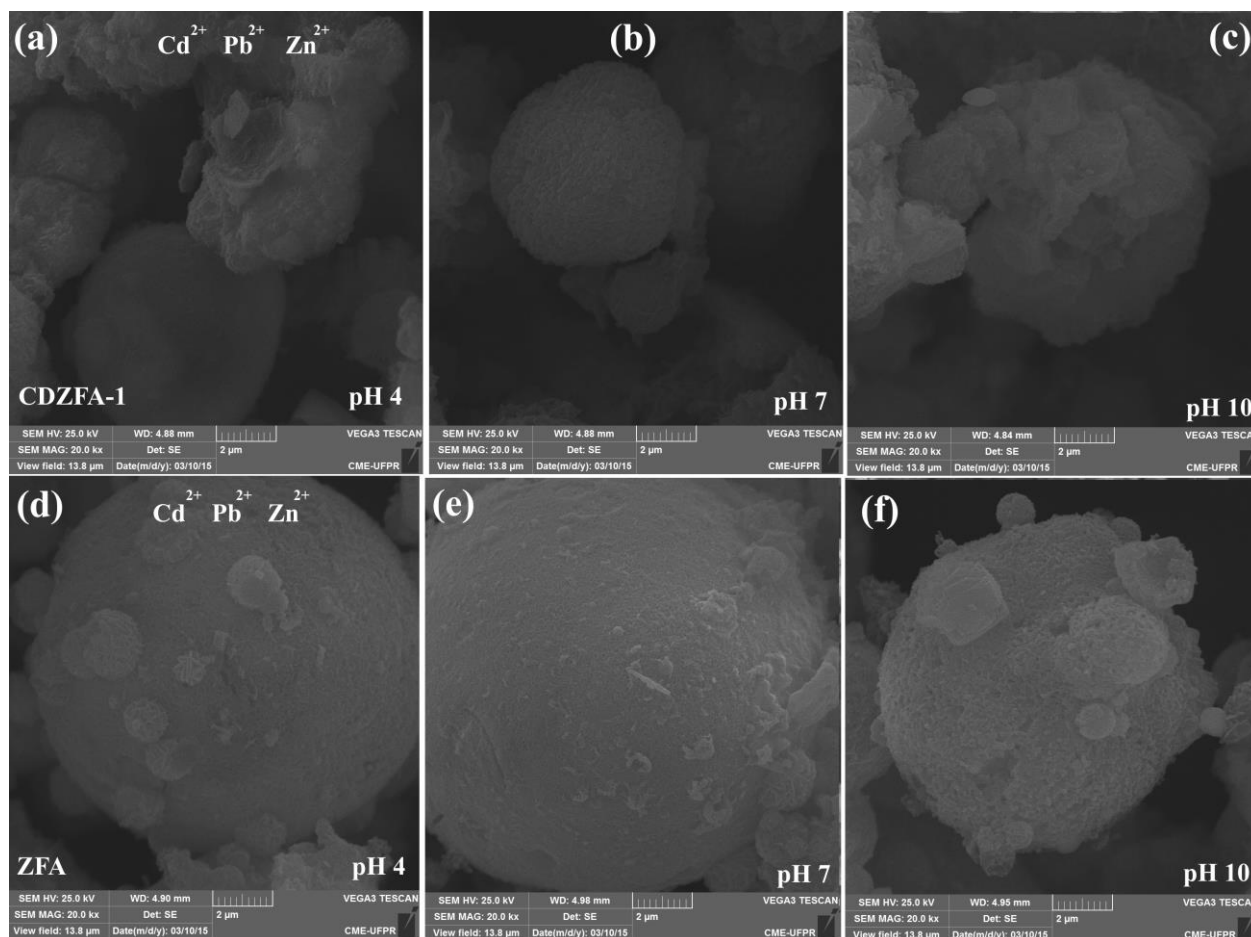


**Figura 26.** Micrografias do material zeolítico após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em água do Rio Iguaçu, 3 kx, 15,0 kV, MEV não metalizado: (a) composto CDZFA-1, pH 4; (b) composto CDZFA-1, pH 7; (c) composto CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f) zeólita ZFA, pH 10.

Novamente, ao se comparar a zeólita ZFA e o composto CDZFA-1, utilizadas como agentes de remediação para amostras contaminadas em laboratório de água de rio, ambas ficaram com certa semelhança, tanto na estrutura interna (figuras 26 (a) e 26 (d), para o pH 4, figuras 26 (b) e 26 (e), para o pH 7 e figuras 26 (c) e 26 (f), para o pH 10), quanto na superfície das zeólitas.

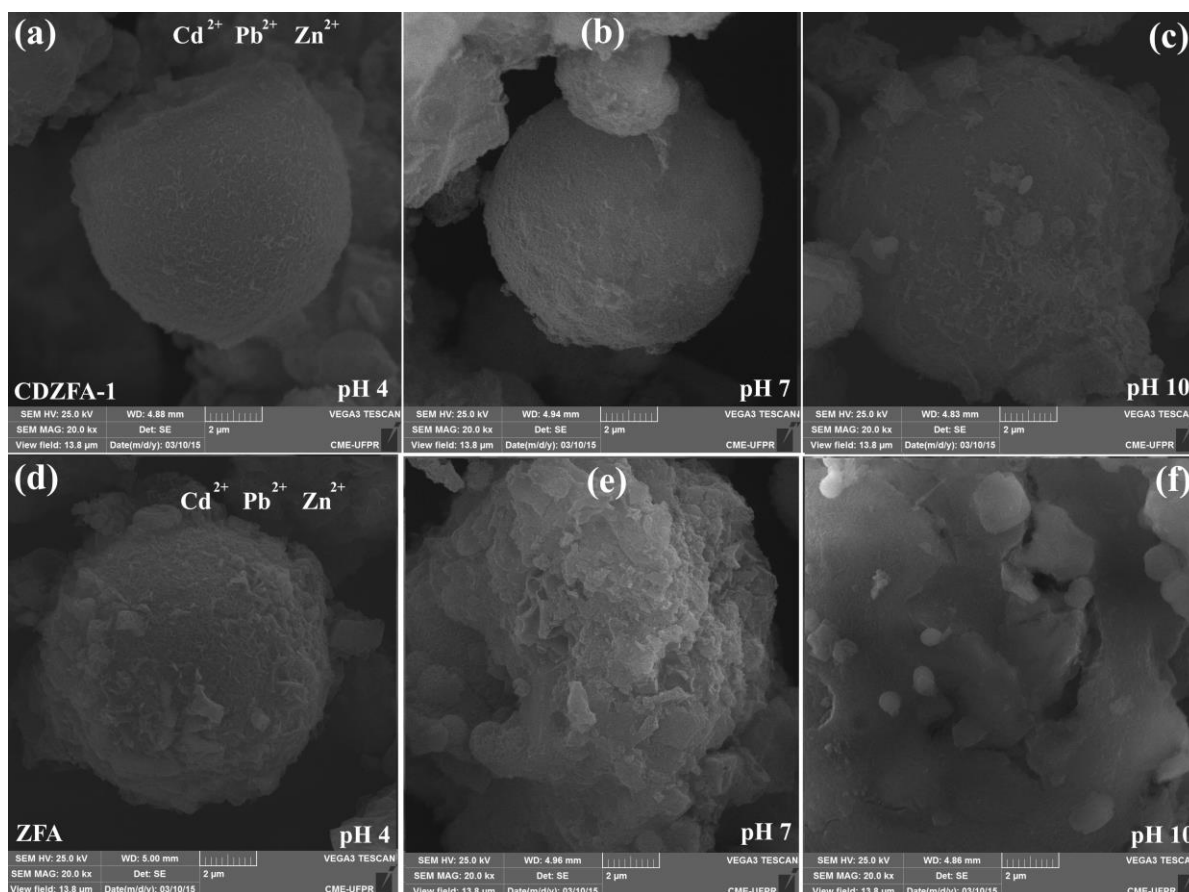
A formação de espécies insolúveis contendo os íons metálicos,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , seguiu o mesmo padrão das explicações da figura 25, porém com mais intensidade para o pH 10. Novamente, a figura 26, mostra um padrão esperado de compostos de precipitados de Cd depois de pH 10. O Mapa EDX/EDS (figura 29) comprova a complexação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com as zeólitas ZFA e CDZFA-1.

A figura 27 mostra a micrografia por MEV metalizada com ouro, para os compostos zeolíticos, após a complexação da zeólita ZFA e do composto CDZFA-1 com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em água bidestilada, nos pHs 4, 7 e 10, 20 kx, 25,0 kV.



**Figura 27.** Micrografias por MEV metalizadas para zeólitas, após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em água bidestilada, 20 kx, 25,0 kV: (a) composto CDZFA-1, pH 4; (b) composto CDZFA-1, pH 7; (c) composto CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f) zeólita ZFA, pH 10.

A figura 28 mostra a micrografia por MEV, metalizadas com ouro, para as zeólita ZFA e o composto CDZFA-1, após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em água do rio Iguaçu, nos pHs 4, 7 e 10, 20 kx, 25,0 kV.

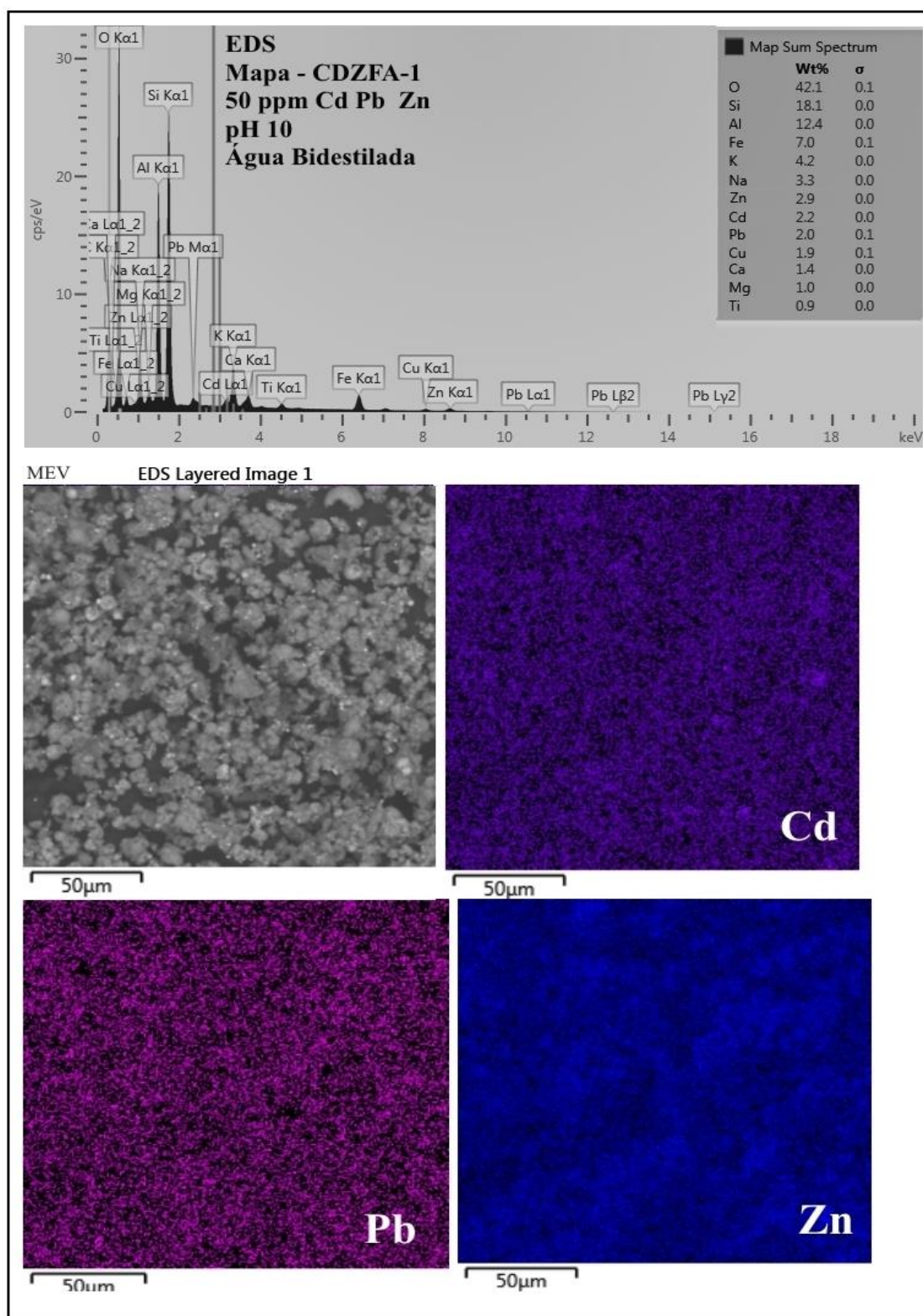


**Figura 28.** Micrografias por MEV metalizada para zeólitas, após a complexação com  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , em água do rio Iguaçu, 20 kx, 25,0 kV: (a) compósito CDZFA-1, pH 4; (b) compósito CDZFA-1, pH 7; (c) compósito CDZFA-1, pH 10; (d) zeólita ZFA, pH 4; (e) zeólita ZFA, pH 7; (f) zeólita ZFA, pH 10.

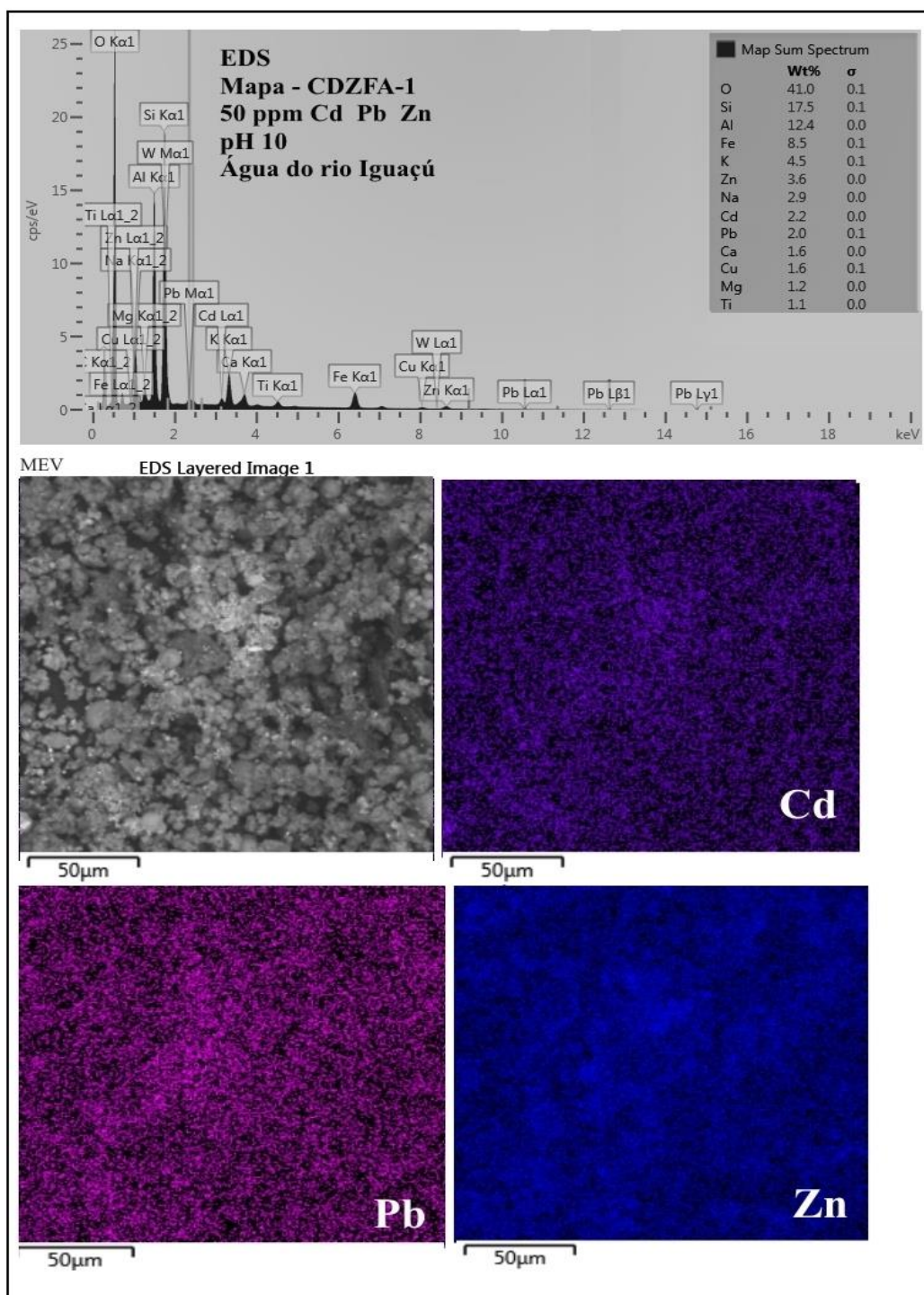
Nenhuma das micrografias das figuras 27 e 28 metalizadas mostram, claramente, a indicação de espécies insolúveis. Nas micrografias metalizadas, continua a existir uma pequena diferença na textura (formação de uma malha superficial) e cristalização das zeólitas ZFA e CDZFA-1, como pode ser observado nas figuras 27(a), (b) e (c), quando comparadas às figuras 27(d), (e) e (f). Também pode ser visto a diferença na textura nas figuras 28(a), (b) e (c), quando comparadas às figuras 28(d), (e) e (f).

As figuras 29 (a) e (b) mostram o EDS/mapas do compósito CDZFA-1 após a remediação com os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pH 10 – 50 ppm em 29 (a) água bidestilada e 29 (b) água do rio Iguaçu.





**Figura 29 (a).** Espectros por EDS/mapas do composto CDZFA-1 após a remediação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pH 10 – 50 ppm, em água bidestilada.



**Figura 29 (b).** Espectros por EDS/mapas do compósito CDZFA-1 após a remediação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pH 10 – 50 ppm em água do Rio Iguaçu.

Nos ensaios de adsorção do compósito CDZFA-1, em água bidestilada (figura 25), em pH 10 (AAS), os resultados mostram uma concentração residual, em água bidestilada, de 1,59 ppm para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , 2,06 ppm para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  e 1,59 ppm para o íon  $\text{Zn}^{2+}$ . Isto indica que o compósito CDZFA-1 reteve, seja por complexação dos íons, na própria zeólita ou por adsorção de espécies insolúveis, valores de 96,6%



para o  $\text{Cd}^{2+}$ , 95,5% para o  $\text{Pb}^{2+}$  e 97,1% para o  $\text{Zn}^{2+}$ . A micrografia de EDS da figura 29 (a) mostra valores (% em massa) de 2,2%, 2,0% e 2,9%, em relação ao compósito CDZFA-1, para cada um dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente.

O ensaio de complexação de íons metálicos no compósito CDZFA-1, feitos em água do rio Iguaçu (figura 25), em pH 10 (AAS), mostra uma concentração residual, de 6,86 ppm para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , 16,97 ppm para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  e 10,41 ppm para o íon  $\text{Zn}^{2+}$ . Isto indica que o compósito CDZFA-1 deveria reter, seja por complexação dos íons, no próprio compósito ou por adsorção de espécies insolúveis, valores de 87% para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 66,1% para  $\text{Pb}^{2+}$  e 79% para o  $\text{Zn}^{2+}$ . Analisando-se a parte sólida, os espectros de EDS da figura 29(b) mostram valores, (% em massa) do compósito CDZFA-1, de 2,2% para o  $\text{Cd}^{2+}$ , 2,0% para o  $\text{Pb}^{2+}$  e 3,6% para o  $\text{Zn}^{2+}$ . A tabela 3 mostra que a presença dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na água do rio Iguaçu está na proporção  $>0,005$ :  $>0,01$ : $>0,1$ . Com estes dados, existe uma coerência entre os valores residuais na água do Rio Iguaçu, na análise feita após a complexação dos íons no compósito, os valores da tabela 3 e os valores detectados por MEV, dos espectros EDS para os mesmos íons metálicos.

Nas figuras 29(a) e 29(b) é possível observar os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , homogeneamente espalhados no compósito CDZFA-1, mesmo em pH 10. Para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , de acordo com a figura 25 (c), em pH 10, aparece hidrolisado em composto insolúvel. Para o zinco e chumbo, como não aparecem, em quantidades significativas, espécies insolúveis, mesmo em pH 10, este resultado mostra que o íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , e parte dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ , apresentam-se complexados à estrutura da compósito CDZFA-1.

Para a Zeólita ZFA, os espectros EDS e mapa foram semelhantes ao compósito CDZFA-1, tanto utilizando água bidestilada quanto em água do rio Iguaçu.

No Anexo 3 foram colocados outros ensaios de caracterização realizados para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  e com a zeólita ZFA.

Os ensaios da parte 3 comprovaram a eficácia da zeólita ZFA e do compósito CDZFA-1 na remediação de metais em água destilada e em água do Rio Iguaçu.

#### **4.4 PARTE 4 - ESTUDO DE REMEDIAÇÃO DOS CONTAMINANTES ORGÂNICOS FENOTIAZINA E BISFENOL A ADICIONADOS À ÁGUA BIDESTILADA E AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO IGUAÇU.**

##### **4.4.1 TESTES DE SOLUBILIDADE DA FENOTIAZINA**

Devido à baixa solubilidade em água da Fenotiazina, foram feitos vários testes de solubilidade (ver tabela 27), com água bidestilada e álcool absoluto (p.a.) nas proporções volumétricas 70:30 (70% álcool e 30% água bidestilada), 50:50 (50% álcool e 50% água bidestilada), 30:70 (30% álcool e 70% água bidestilada) e 05:95 (05% álcool e 95% água bidestilada).

A seguir, foi feita uma solução com água do Rio Iguaçu, também na proporção volumétrica de 05:95, para se conseguir uma concentração em torno de 60 ppm de fenotiazina.

A figura 30 comprova a decomposição fotoquímica da fenotiazina (De acordo com o estudado no item 2,4), pela influência da radiação UV. Foram feitos dois testes: o primeiro, figura 30(b), deixado a Fenotiazina por dois dias, sem a proteção para a luz, onde a mesma sofreu alteração de cor. O segundo teste, figura 30(a), foi deixado um balão contendo fenotiazina e outro, contendo Bisfenol A, com proteção de papel de alumínio, onde a fenotiazina continuou, após dois dias, com a mesma transparência. O Bisfenol A não sofreu alteração na presença de luz.

Tabela 27. Testes de solubilidade para a Fenotiazina.

FENOTIAZINA			
PM Fenotiazina (g)	ppm	M	V (mL)
199,27	199270	1M	1000
9,9635	199270	1M	50
0,0498175	996,35	0,005M	50
0,0600	1200	0,005M	50
0,003	60	0,005M	50
valor real	59,07898	Logo, pesar 0,003 g em 50 mL	

TESTES DE SOLUBILIDADE PARA A FENOTIAZINA	
álcool	Solubilidade Teórica
	2g/L
	0,02g/10mL
água	de 0,51 a 1 mg/L
	0,0000051g/10mL

proporção			VALOR TEÓRICO	
fenotiazina em álcool/água			min	máx
10 mL	70:30			
	0,0140	0,0160	0,014003	0,015403
	0,08 --> em 50 mL			
	solubilizado	solubilizado	0,0140015	0,0154015

proporção			VALOR TEÓRICO	
fenotiazina em álcool/água			min	máx
10 mL	50:50			
	0,0120	0,06	0,010005	0,011005
	0,06 --> em 50 mL			
	solubilizado		0,0100025	0,0110025

proporção			VALOR TEÓRICO	
fenotiazina em álcool/água			min	máx
10 mL	30:70			
	0,0040	0,0060	0,006007	0,006607
	0,03 --> em 50 mL			
	solubilizado	solubilizado	0,0060035	0,0066035

proporção			VALOR TEÓRICO	
fenotiazina em álcool/água			min	máx
10 mL	5:95			
	0,0010	0,005	0,0010095	0,0011095
	0,005 --> em 50 mL			
	solubilizado		0,0010048	0,00110475

proporção			VALOR TEÓRICO	
fenotiazina em álcool/água			min	máx
10 mL	04:96			
	0,0006	0,003	0,0008096	0,0008896
	0,003 --> em 50 mL			
	Presença de Insolúveis		0,0008048	0,0008848



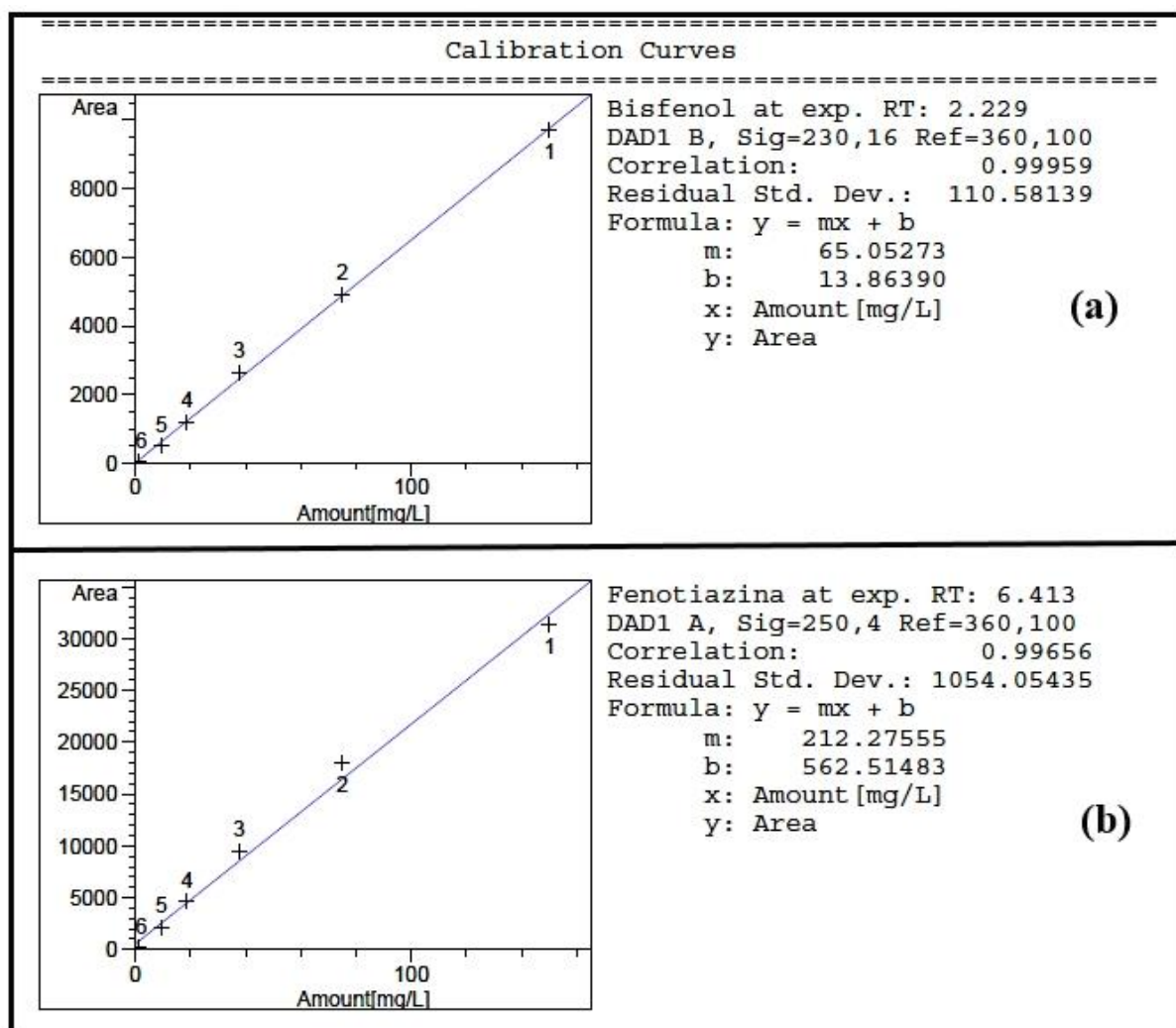
**Figura 30.** Soluções de Bisfenol A e fenotiazina preparadas com concentração de 200 ppm: (a) após dois dias, com proteção a radiação UV para a fenotiazina; (b) após 2 dias sem proteção a radiação UV para a fenotiazina.

Devido à degradação da fenotiazina, todas as amostras foram preparadas e analisadas no mesmo dia e optou-se também por fazer as análises em pH 7.

#### 4.4.2 ENSAIOS CROMATOGRÁFICOS

A 30 31 mostra a curva de calibração para o Bisfenol A e a fenotiazina.

Nas curvas de calibração (Figura 31(a) e 31(b)), a equação da reta apresentou um coeficiente de determinação adequado (ou seja, 0,99656 para a fenotiazina e 0,99959, para o Bisfenol A) que foi superior ao recomendado por ANVISA (2003), que é de 0,99.



**Figura 31.** Curva de calibração para o Bisfenol e fenotiazina. (Cromatógrafo Agilent 110, software Chemistation A.09.10.)

Os resultados da cromatografia líquida de alta eficiência CLAE para a fenotiazina e o Bisfenol A, estão colocados na tabela 28.

**Tabela 28.** Resultados da Cromatografia para o Bisfenol A e a Fenotiazina

<b>BISFENOL A</b>			<b>FENOTIAZINA</b>		
<b>(A) ÁLCOOL + ÁGUA 70:30</b>			<b>(D) ÁLCOOL + ÁGUA 70:30</b>		
	ppm	REDUÇÃO(%)		ppm	REDUÇÃO(%)
teórico	60	-	teórico	60	-
valor real	63,15	-	valor real	59,08	-
ZFA BISFENOL 1	63,67	0	ZFA FENOTIAZ 1	59,79	0
ZFA BISFENOL 2	64,59	0	ZFA FENOTIAZ 2	60,02	0
CDZFA1 BISFENOL 1	61,33	2,88	CDZFA FENOTIAZ 1	57,45	2,76
CDZFA1 BISFENOL 2	61,60	2,45	CDZFA FENOTIAZ 2	57,71	2,32
CDZFA1 BISFENOL 1_9 meses	61,30	-	CDZFA1 FENOTIAZINA 1_9 meses	0,21	-

<b>(B) ÁGUA BIDEUTILADA</b>			<b>(E) ÁLCOOL + ÁGUA 05:95</b>		
	ppm	REDUÇÃO(%)		ppm	REDUÇÃO(%)
teórico	60	-	teórico	60	-
valor real	64,25	-	valor real	59,08	-
ZFA BISFENOL 2	64,59	0,00%	ZFA FENOTIAZINA 2	64,67	0,00%
CDZFA1 BISFENOL 1	60,81	5,36%	CDZFA1 FENOTIAZINA 1	5,76	90,24%
CDZFA1 BISFENOL 2	61,59	4,14%	CDZFA1 FENOTIAZINA 2	3,96	93,29%
CDZFA7 BISFENOL 1	51,14	20,40%	CDZFA7 FENOTIAZINA 1	0,96	98,38%
BCD2	40,41	37,11%	CDZFA7 FENOTIAZINA 2	1,32	97,76%
			BCD 1	0,14	99,76%

<b>(C) ÁGUA DO RIO IGUAÇÚ</b>			<b>(F) ÁLCOOL + ÁGUA RIO IGUAÇÚ 05:95</b>		
	ppm	REDUÇÃO(%)		ppm	REDUÇÃO(%)
teórico	60	-	teórico	60	-
valor real	60,48	-	valor real	63,79	-
ZFA BISFENOL 1	60,81	0,00%	ZFA FENOTIAZINA 1	65,98	0,00%
CDZFA1 BISFENOL 1	52,76	12,76%	CDZFA1 FENOTIAZINA 1	1,19	98,13%
CDZFA7 BISFENOL 1	30,88	48,94%	CDZFA1 FENOTIAZINA 2	1,33	97,91%
			CDZFA7 FENOTIAZINA 1	0,75	98,73%
			CDZFA7 FENOTIAZINA 2	0,91	98,46%

A tabela 28 (A) mostra os resultados do Bisfenol A, em solução de Etanol P.A. e água bidestilada, na proporção de 70:30, pH 7. A zeólita ZFA, nestas condições não apresentou adsorção do Bisfenol (feito em duplicata). A compósito CDZFA-1 (feito em duplicata) apresentou uma pequena adsorção de 2,88%. O Bisfenol A é solúvel em etanol. O teste, feito após 9 meses mostrou que não houve degradação do Bisfenol A.

A tabela 28(B) mostra os resultados do Bisfenol A, feito em água bidestilada, pH 7. A Zeólita ZFA, nestas condições não apresentou adsorção do Bisfenol. A compósito CDZFA-1 (feito em duplicata) apresentou uma adsorção de 5,368%. A

zeólita modificada CDZFA-7 (feita em duplicata) apresentou uma adsorção de 20,77%. Para a BCD, (também em pH7, feito em duplicata), a BCD apresentou uma adsorção de 37,11%). O resultado mostra que, com o aumento da BCD, aumenta a adsorção do Bisfenol A, pelo compósito CDZFA.

A tabela 28(C) mostra os resultados do Bisfenol A, feito em solução de água do rio Iguaçu, pH 7. A Zeólita ZFA, nestas condições novamente não apresentou adsorção do Bisfenol. A compósito CDZFA-1 apresentou uma adsorção de 12,76%. A zeólita modificada CDZFA-7 (feita em duplicata) apresentou uma adsorção de 48,94%.

A tabela 28(D) mostra os resultados para a fenotiazina, feitos em solução de Etanol p.a. e água bidestilada, na proporção 70:30, pH 7. A zeólita ZFA, nestas condições não apresentou adsorção da fenotiazina (feito em duplicata). O compósito CDZFA-1 (feito em duplicata) apresentou uma pequena adsorção de 2,76%. Em novo teste de adsorção, para verificar degradação da fenotiazina, após 9 meses, o resultado mostrou que houve degradação da fenotiazina, mas, ainda apresentando traços da mesma. Da concentração inicial de 64 ppm, o compósito CDZFA-1 reduziu a concentração de fenotiazina para 57 ppm, e após 9 meses reduziu para 0,2 ppm.

A tabela 28 (E) mostra os resultados da Fenotiazina, em água bidestilada, pH 7. A Zeólita ZFA, nestas condições não apresentou adsorção significativa da fenotiazina. A compósito CDZFA-1 (feito em duplicata) apresentou uma adsorção de 93,23%. A zeólita modificada CDZFA-7 (feita em duplicata) apresentou uma adsorção de 98,38%. Para a BCD, (também em pH 7, feito em duplicata), a BCD apresentou uma adsorção de 99,76%. Os resultados mostraram que, com o aumento da BCD, aumenta a adsorção do fenotiazina pelo compósito CDZFA. Os resultados da tabela 14 (E) representam valores de remediação da Fenotiazina melhores do que os apresentados na tabela 14 (D). A explicação pode estar na concentração do etanol p.a. A fenotiazina é solúvel em etanol. Porém, como foi visto na parte de revisões da literatura, a BCD é muito pouco solúvel em etanol, portanto, quando a proporção de etanol p.a./água bidestilada passou para 5:95, respectivamente, a BCD passa a agir na adsorção da fenotiazina.

A tabela 28 (F) mostra os resultados da fenotiazina, em solução de Etanol P.A. e água do rio Iguaçu, na proporção de 5:95, pH 7. A zeólita ZFA, nestas condições novamente não apresentou adsorção da fenotiazina. O compósito CDZFA-1 apresentou uma adsorção de 98,13%. A zeólita modificada CDZFA-7 (feita

em duplicata) apresentou uma adsorção de 98,73%. O processo apresentou uma eficiência bem maior do que em 28 (D), havendo uma pequena melhora na adsorção também para a tabela 28(E). Quando a proporção de etanol PA - água rio Iguaçu passou para 5:95, a BCD pode agir na adsorção da fenotiazina. Na água de rio, outros compostos orgânicos ajudam na complexação da fenotiazina.

No Anexo 4 foram colocados os espectros MEV, com metalização com ouro, apenas com o intuito de mostrar a alteração superficial dos materiais zeolíticos, haja vista que tanto a fenotiazina quanto o Bisfenol A são compostos orgânicos, e portanto, não podem ser detectados por esta técnica.

Os ensaios da PARTE 4 mostraram que a zeólita ZFA não é eficaz na remediação dos contaminantes orgânicos Bisfenol A e fenotiazina.

Os ensaios da PARTE 4 comprovaram a eficácia do compósito CDZFA-1 na remediação dos contaminantes orgânicos Bisfenol A e fenotiazina, tanto em água bidestilada quanto em água natural de rio.

## 5 CONCLUSÕES:

O rejeito “cinzas de carvão” pode ser reaproveitado de maneira eficaz, com um destino mais nobre, na forma de material zeolítico, podendo ser utilizado na remediação de poluentes inorgânicos.

Este estudo comprovou a formação de um novo material compósito (CDZFA-1) formado pela inclusão da BCD na zeólita ZFA.

Resultados da PARTE 1 demonstraram que ambos os materiais zeolíticos são adsorventes muito eficazes para metais, apresentando a eficiência de remoção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  na faixa de 83,0 - 99,9% em função da concentração inicial do metal e do pH da solução.

Em ensaios de laboratório, na PARTE 2, a remediação, no estudo dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , chegou a valores de 99% (pH 7,5 e 50 ppm; pH 6 e 50 ppm, respectivamente), tanto para a zeólita ZFA quanto para o compósito CDZFA-1.

O comportamento da zeólita ZFA e do compósito CDZFA-1 estudadas foi semelhante no estudo de remediação feito com metais. Ambas as estruturas zeolíticas apresentaram decomposição à temperaturas acima de 500 °C.

Na PARTE 3, os valores da remediação (50 ppm) dos íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) obtidos individualmente foram semelhantes (sem diferença significativa) aos obtidos colocando-se os três íons simultaneamente (tanto em solução de água bidestilada, quanto em solução contaminada propositadamente de água do rio Iguaçu).

Tanto para a zeólita ZFA quanto para o compósito CDZFA-1, fazendo a remediação dos três íons colocados simultaneamente, em água bidestilada, os valores de remediação foram semelhantes de 88-98% para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , 81-99% para o  $\text{Pb}^{2+}$  e 80-98% para o  $\text{Zn}^{2+}$ .

Os valores relativos aos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  com a zeólita e o compósito, em água bidestilada (PARTES 1, 2 e 3), mostram que não há uma modificação significativa da capacidade de complexação dos íons em relação ao pH, dentro da mesma concentração inicial, indicando que o metal é complexado em sítios independentes dos valores de pH.

Na água natural do rio há uma pequena redução na capacidade de complexação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  sobre a zeólita e o compósito em relação à água bidestilada, provavelmente se dá em decorrência do ácido húmico, produto de



decomposição da água natural de rio. Porém, a capacidade de complexação não é modificada significativamente em relação ao pH, dentro da mesma concentração.

Os resultados da parte 4 mostraram que a zeólita modificada CDZFA-1 apresentou uma eficiência de até 98%, em pH 7, na remediação da fenotiazina e uma eficiência, 12,7%, na remediação do Bisfenol A, em pH 7. (CDZFA-7 em água contaminada, em laboratório, do Rio Iguaçu, chegou a 99% de remediação da fenotiazina e 48,9% de remediação do BPA).

Tendo em vista a melhora na remediação do Bisfenol A, com o compósito CDZFA-7 (em relação a CDZFA-1), fica evidente que com a elevação da concentração de BCD o compósito se torna mais eficaz na remediação do composto orgânico.

Portanto, para a remediação de metais, tanto o compósito CDZFA-1 quanto a zeólita ZFA foram eficazes.

Para a remediação de contaminantes orgânicos ficou comprovado que a BCD foi a grande diferença na remediação feita pelo compósito. (Houve remediação com a CDZFA-1 e CDZFA-7 e não houve remediação utilizando-se a zeólita ZFA).

O compósito obtido neste trabalho foi o de inclusão da BCD em ZFA. Isso dá ao compósito CDZFA-1 um grande potencial para remediação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Conforme resultados dos ensaios térmicos e em função de sua estrutura cristalina, os materiais zeolíticos e seus derivados têm uma resistência a degradação muito grande e, conseqüentemente facilitando a sua posterior reutilização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 29/05/2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.psf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.psf?MOD=AJPERES). Acesso em 10/06/2015.
- ADÃO D., Curso Métodos Cromatográficos, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, Facear, 2012. [http://200.195.175.98/Materiais/2030\\_806.pdf](http://200.195.175.98/Materiais/2030_806.pdf).
- ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer Verlag, 1986. 533p.
- AIROLDI C, FARIAS FR. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, 2000 23(4): 496-503.
- ALBERT BR, CHEETHAM AK, STUART JA AND ADAMS C. Investigations on P zeolites: synthesis, characterization and structure of highly crystalline low-silica NaP. *Microp Mesop Mater* 1998; 21: 133-142.
- ALDERIGHI L.; Gans P.; Ienco, A.; Peters, D; Sabatini, A. and Vacca, A.: Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species. *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 184, Issue 1, April 1999, Pages 311-318
- ALLABASHI R, ARKAS M, HÖRMANN G, TSIOURVAS D. Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers. *Water Research* 2007 41(2): 476 – 486.
- ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. London, Blackie Academic & professional, 368 p, 1995.
- ALMEIDA C.M.R., 2002. Isotopic and multi-element characterisation of wine for identification of lead contamination sources and of the provenance region. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.
- AONO H, TAMURA K, JOHAN E, YAMAMOTO T, MATSUE N AND HENMI T. Preparation of Na-P1-Type Zeolite and its Composite Material with Nanosized Magnetite, *J Am Ceram Soc* 2013; 96: 3218-3222.
- ARGEDON A., Conceitos fundamentais de Cromatografia a líquido de Alto Desempenho (HPLC), Minicursos CRQ-IV, 2010. [http://www.crq4.org.br/sms/files/file/conceitos\\_hplc\\_2010.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/conceitos_hplc_2010.pdf).
- ARGEDON A., Curso de cromatografia a gás, Minicursos CRQ-IV, 2010. [http://www.crq4.org.br/sms/files/file/cromatografia\\_site\\_mini2010.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/cromatografia_site_mini2010.pdf).
- ATKINS, P. Físico-Química. Sexta edição, volume 3, LTC, Rio de Janeiro, 1999.

- AZENHA M.A.G.O., Vasconcelos M.T.S.D., 2000. Assessment of the Pb and Cu in vitro availability in wines by means of speciation procedures. *Food and Chemical Toxicology*, 38, 899-912.
- BAIRD C AND CANN, M. Environmental Chemistry, 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, 2012.
- BADRUDDOZA ZM, SHAWONA ZBZ, DANIELA TWJ, HIDAJATA K, UDDINB MS. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate Polymers* 2013 91: 322– 332.
- BALA P., SAMANTARAY B. K. AND SRIVASTAVA S. K., "Synthesis and characterization of Na-Montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds", *Materials Research Bulletin*, 35, 1717-1724, 2000.
- BARBASTE M., Médina B., Perez-Trujillo J.P. Analysis of arsenic, lead and cadmium in wines from the Canary Islands, Spain, by ICP-MS. *Food Additives and Contaminants*, 2003 20 (2), 141-148.
- BARD, A, J. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, New York, Marcel Dekker, Inc. p.495, 1973.
- BARROW, P. C., OLIVIER, P., MARZIN, D. The reproductive and developmental toxicity profile of beta-cyclodextrin in rodents. *Reprod. Toxicol.*, v. 9, n. 4, p. 389-398, 1995.
- BARTSCHAT, D., WUST, M., MOSANDL, A., HANSSUM, H. Stereoisomic flavor compounds. 77, *B.CEPPA*, Curitiba, 1999 17(1): 21-32.
- BELLINGER, M.E, SMITH, T.G., READ, R., GOPINATH, C., OLIVIER, P. Beta-cyclodextrin: 52-week toxicity studies in the rat and dog. *Food and Chemical Toxicology* 1995 33(5): 367-376.
- BELIAKOV VN, BELIAKOVA LA, VARVARIN AM, KHORAB OV, VASILYUK SL, KAZDOBIN KA, MALTSEVA TV, KOTVITSKY AG AND DANIL DE NAMOR, AFJ. Supramolecular Structures on Silica Surfaces and Their Adsorptive Properties. *J Colloid Interface Sci* 2005; 285: 18-26.
- BERG T., Licht D., 2002. International legislation on trace elements as contaminants in food: a review. *Food Additives and Contaminants*, 19 (10), 916-927.
- BICCHI, C., DAMATO, A., MANZIN, V., GALLI, A., GALLI, M. Cyclodextrin derivatives in the gas chromatographic separation of racemic mixtures of volatile compounds. 10.2,3-di-o-ethyl-6-o-tert-butyl-dimethylsilyl-beta and -gamma cyclodextrins. *Journal of Chromatography*, 1996 742(1- 2): 161-173.
- BILA D.M. E DEZOTTI M., Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências, *Quim. Nova*, 2007 30 (3): 651-666.

- BONNE RH, FRANCO AP, YOLA OR, LÓPEZ-DELGADO A, FELCMAN J, RECIO MAL AND MERCÊ ALR. Coordination study of chitosan and Fe(III). *J Mol Struct* 2007; 887(1-3): 89-99.
- BOWMAN, BS. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Review. Micropor. Mesopor. Mat* 2003; 6: 43–56.
- BRUNAUER S, DEMING LS, DEMING WS AND TELLER E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J Amer Chem Soc* 1940; 62: 1723-1732.
- BUEDENBENDER S., SCHULZ G.E. Structural Base for Enzymatic Cyclodextrin Hydrolysis. *Journal of Molecular Biology* 2009 385(2): 606-617
- CABANIS MT, Teissèdre PL and Cabanis JC. Toxicite Du cadmium. *Feuillet Bleu de l'OIV*, 18, 1996.
- CARDOSO AM, PAPROCKIA A, FERRETC LS, AZEVEDO CMN, PIRES P, Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment, *Fuel* 2015 139:59-67.
- CASTALDI P, Santona L, Cozza C, Giuliano V, Abbruzzese C, Nastro V and Melisa P. Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations. *J Mol Struct* 2005; 735: 99-105.
- CAVALLI R., DONALISIO M., CIVRA A., FERRUTI P., RANUCCI E., TROTTA F., LEMBO D.. Enhanced antiviral activity of Acyclovir loaded into  $\beta$ -cyclodextrin-poly(4-acryloylmorpholine) conjugate nanoparticles. *Journal of Controlled Release* 2009 137(2): 116-122.
- CATARINO S, CURVELO-GARCIA AS AND SOUSA BR. Contaminant Elements in Wines: A REVIEW. *Ciência Téc Vitiv* 2008; 23: 3-19.
- CHANG, C.W.; Anderson, J.U. Flocculation of Clays and Soils by Organic Compounds. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1968, 32, 23-27.
- CHANG, Y.I, REINECCIUS, G.A. Interaction of  $\beta$ -cyclodextrin with enantiomers of limonene and carvone. *Journal of Food Science*, v. 55, n. 6, p. 1686-1695, 1990.
- CHAUDHURI S, CHAKRABORTY S AND SENGUPTA PK. Encapsulation of serotonin in  $\beta$ -cyclodextrin nano-cavities: Fluorescence spectroscopic and molecular modeling studies. *J Mol Struct* 2010; 975 (1-3) 160-165.
- CHEN G.N., Scollary G.R., Vicente-Beckett V.A., 1994. Potentiometric stripping determination of lead, cadmium and zinc in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45 (3), 305-311.
- CHEN M.L, SHAH V., PATNAIK R., ADAMS W., HUSSAIN A. CONNER D.MEHTA M. MALINOWSKI H. LAZOR J. HUANG SM Bioavailability and Bioequivalence: An FDA Regulatory Overview, *Pharm.Res.* 2004 18(12):1645-1650

- CHIN, Y.P., MOHAMAD, S., ABAS, M.R.B. Removal of Parabens from Aqueous Solution Using  $\beta$ -Cyclodextrin Cross-Linked Polymer. *Int. J. Mol. Sci.* 2010, 11, 3459-3471.
- CHIN, Y. G., TSAI, L.J. Cholesterol removal from a lard-water mixture with  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Food Science*, 1995 60(3): 561-564.
- COLLINS C. H. & GUIMARÃES L. F. L., Cromatografia líquida de alta eficiência. In: Collins, C. H. & Braga, G. L.; Introdução a Métodos Cromatográficos, 3. ed., Ed. UNICAMP, São Paulo, 1988, 179 - 243.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente –Ministério do Meio Ambiente – Brasil .BR -RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005
- COVARRUBIAS, C.; GARCIA, R.; ARRIAGADA, R.; YANEZ, J. and GARLAND, T. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006, 88(1-3): 220-231.
- CRINI G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments* 2008 77: 415 e 426.
- CRINI G, PEINDY H. N. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. *Dyes Pigm.* 2006, 70, 204–21.
- CRINI G, Review: A History of Cyclodextrins, *Chem. Rev.* 2014, 114 (21): 10940–10975.
- CSEMPESZA F, SÜLE A, PUSKÁS I. Induced surface activity of supramolecular cyclodextrin–statin complexes: Relevance in drug delivery. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2010 354: 308–313.
- CULLITY B C. Elements of X-Ray diffraction. New York: Addison-Wesley, 1978.
- DAS G, PRADHAN NC, MADHU GM AND PREETHAM HS. Removal of Cadmium from Aqueous Streams by Zeolite Synthesized from Fly Ash. *J Mater Environ Sci* 2013; 4(3): 410-419.
- DAS J, GHOSH J, ROY A, SIL PC. Mangiferin exerts hepatoprotective activity against D-galactosamine induced acute toxicity and oxidative/nitrosative stress via Nrf2–NF $\kappa$ B pathways. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2012 260: 35–47.
- DEDAVID B.A., GOMES C.I e MACHADO G. Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparações de amostras, Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise – CEMM, IDEA-PUCRS, Porto Alegre, EDIPUC RS, 2007.
- DEL VALLE E.M.M. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry* 2004 39(9): 1033-1046.
- DE LA TORRE C. M., Les contaminants du vin, aspects toxicologiques et de sécurité alimentaire. *Analisis*, 1997 25(3): M21-M26.

- DEGANI A.L.G, CASS Q.B., VIEIRA P.C. Cromatografia, um breve ensaio, Química nova na escola, Cromatografia N° 7, MAIO 1998. <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/atual.pdf>.
- DISLER, P.B.; LYNCH, S.R.; CHARLTON, R.W.; TORRANCE, J.D.; BOTHWELL, T.H.; WALKER, R.B.; MAYET, F. Effect of Tea on Iron Absorption. *Gut* 1975, 16, 193-200.
- DORN P.B, CHI-SU CHOU , GENTEMPO J.J, Degradation of Bisphenol A in natural waters, *Chemosphere* 1987 16 (7) 1501-1507., (<http://www.bisphenol-a.org/pdf/EnvironmentDorn.pdf>) acesso em 10/06/2015.
- DRUNKLER DA, FETT R, LUIZ MTD. Polímeros de Ciclodextrina: Características, Formação de Complexos de Inclusão e Aplicações Industriais. B.CEPPA, Curitiba, 1999 17(1). 21-32, jan./jun.1999.
- EEA TECHNICAL REPORT, The impacts of endocrine disrupters on wildlife, people and their environments, European Environment Agency, Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2, 2012.
- ENERGY TABLE FOR EDS ANALYSIS ([http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=386&Command=Core\\_Download&PortalId=2&TabId=320](http://www.jeolusa.com/DesktopModules/Bring2mind/DMX/Download.aspx?EntryId=386&Command=Core_Download&PortalId=2&TabId=320)) acesso em 17/07/2015.
- E.P.A: Padrões e Regulamento Nacional de água Potável— Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Abril. 2000
- F. YU, Y. WANG, J. WANG, Z. XIE. INVESTIGATION ON DIFFERENT BEHAVIOR AND MECHANISM OF  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ADSORPTION ON SPODUMENE SURFACE. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2014 50(2): 535–550
- FAIRHURST D. An Overview of the Zeta Potential - Part 1: The Concept, American pharmaceutical review, Friday, February 01, 2013. <http://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/133232-An-Overview-of-the-Zeta-Potential-Part-1-The-Concept/> (accessed March 2015)
- FAIRHURST, D. An Overview of the Zeta Potential - Part 2: Measurement, pharmaceutical review April 01, 2013 <http://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/134634-An-Overview-of-the-Zeta-Potential-Part-2-Measurement/> (accessed March 2015).
- FERMEGLIA M, M. FERRONE, A. LODI, S. PRICL. Host-guest inclusion complexes between anticancer drugs and  $\beta$ -cyclodextrin: computational studies. *Carbohydrate Polymers* 2003 53(1): 15-44.
- FERNÁNDEZ DE DIOS MA, IGLESIAS O, PAZOS M AND SANROMÁN MA. Application of Electro-Fenton Technology to Remediation of Polluted Effluents by Self-Sustaining Process, Hindawi Publishing Corporation and Scientific World Journal. Article ID 801870, 2014. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/801870> (accessed March 2015).

FERREIRA FR, E. SILVA EG, LEO LPM, CALVO EJ, E. DE S. BENTO, M. O. F. GOULARTA, F. C. DE ABREU. Electrochemical investigations into host–guest interactions of a natural antioxidant compound with  $\beta$ -cyclodextrin. *Electrochimica Acta* 2010 56:797–803.

FINCH, C.A. Industrial microcapsulation: polymers for microcapsule walls. In: ENCAPSULATION and controlled release. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 1993. p. 1-12.

FORD RG, SCHINOST AC, SPARKS DL. Fronties in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. *Advances in Agronomy*, New York 2001 74:41-62.

FORD RG, WILKIN RT AND PULS RW, USA. Environmental Protection Agency, Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water, Volume 2, Assessment for Non-Radionuclides Including Arsenic, Cadmium, Chromium, Copper, Lead, Nickel, Nitrate, Perchlorate, and Selenium, EPA/600/R-07/140, 2, 108, 2007.

FORMULÁRIO NACIONAL Da Farmacopeia Brasileira 2ª edição 2011 [http://www.ativosdermatologicos.com.br/upload/img/11\\_1412\\_formulario.pdf](http://www.ativosdermatologicos.com.br/upload/img/11_1412_formulario.pdf), p35 de 256.

FRANCO AP, RECIO MAL, SZPOGANICZ B, LÓPEZ-DELGADO A, FELCMAN J, MERCÊ ALR. Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co II and Al III Remediation studies of wastewaters with Co II, Al III, Cu II,  $\text{VO}^{2+}$  and Mo VI. *Hydrometallurgy* 2007 87: 178-189.

FRANCO AP, Caracterização estrutural e complexação de íons metálicos por carboximetilcelulose e quitosana in natura e impregnada com zeólita, Tese, DQ, UFPR, 2009.

FROMMING, K.H., FRIDRICH, R., MEHNERT, W. Inclusion compounds of cholesterol and beta-cyclodextrin. *Eur.J.Pharm. Biopharm.* 1993 39(4): 148-152.

FROTA LH, Cinquenta Anos de Medicamentos Antipsicóticos em Psiquiatria, curso, 2003. <http://www.medicina.ufrj.br/cursos/LH%20FROTA%20-%201%20Ed%20-%2050%20ANOS%20DE%20MEDICAMENTOS%20ANTIPsicoticos.pdf>

FUNGARO DA AND GRACIANO JEA. Adsorption of Zinc Ions from Water Using Zeolite/Iron Oxide Composites. *Adsorpt Sci Technol* 2007; 10: 729 -740.

FUNGARO DA, BRUNO M AND GROSCHE LC. Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. *Desalination Water Treat* 2009; 2: 231-239.

FUNGARO DA, GROSCHE LC, PINHEIRO AS, IZIDORO JC AND BORRELY SI. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms. *Orbital* 2010; 2: 235-247.

- FUNGARO DA, YAMAURA M AND CARVALHO TEM. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on zeolite from fly ash-iron oxide magnetic nanocomposite. *J At Mol Sci* 2001; 2: 305-316.
- FUNGARO DA, YAMAURA M, CARVALHO TEM AND GRACIANO JEA. Zeolite from Fly Ash-Iron Oxide Magnetic Nanocomposite: Synthesis and Application as an Adsorbent for Removal of Contaminants from Aqueous Solution. In: Andreyev, M.K., Zubkov, O.L. (Ed.). *Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications*. Hauppauge, N.Y.: Nova Science Pub, 2012.
- GAURAV DAS, PRADHAN N. C., MADHU G. M., GAURAV H.S.P., Removal of cadmium from aqueous streams by zeolite synthesized from fly ash, *J. Mater. Environ. Sci.* 2013 4 (3): 410-419.
- GONGHU LI, FT-IR studies of zeolite materials. Characterization and environmental applications. Thesis. University of Iowa (2005).
- GUERALD C.C.T. Degradação do Bisfenol A na presença de ácido Tioglicólico: Estudo da influência dos Parâmetros de processo, em reator batelada, com recirculação empregando-se o processo foto-feton. Dissertação, Escola de Engenharia Mauá, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia São Caetano do Sul, 2014. Disponível em <file:///C:/Users/Edgar/Downloads/degradacao-do-bisfenol-a-na-presenca-de-acido.pdf>. Acessado em 10/06/2015.
- HAGGERTY GM AND BOWMAN RS. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ Sci Technol* 1994; 28: 452–458.
- HANNA K, BRAUER CH de, GERMAIN P, CHOVELON JM, FERRONATO C. Degradation of pentachlorophenol in cyclodextrin extraction effluent using a photocatalytic process. *Science of The Total Environment* 2004 332(1-3): 51-60.
- HE Y, FU P, SHEN X, GAO H. Cyclodextrin-based aggregates and characterization by microscopy. *Micron* 2008 39(5): 495-516.
- HEO DN, YANG DH, MOON HJ, LEE JB, BAE MS, LEE SC, LEE WJ, SUN IC, WON IK. Gold nanoparticles surface-functionalized with paclitaxel drug and biotin receptor as theranostic agents for cancer therapy. *Biomaterials* 2012 33: 856-866.
- HENMI T, "Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment," *Clay Science* 1987 6, 277-282.
- HIEMATH JG, KHAMAR NS, PALAVALLI SG, RUDANI CG, AITHA R; MURA P. Paclitaxel loaded carrier based biodegradable polymeric implants: Preparation and *in vitro* characterization. *Saudi Pharmaceutical Journal* 2013 21(1): 85-91.
- HOFFMAN DR, ANDERSON PP, SCHUBERT CM, GAULT MB, BLANFORD WJ AND SANDRIN TR. Carboxymethyl-b-cyclodextrin mitigates toxicity of cadmium, cobalt, and copper during naphthalene biodegradation. *Bioresour Technol* 2010; 101 (8): 2672-2677.



- HOFFMAN DR, ANDERSON PP, SCHUBERT CM, GAULT MB, BLANFORD WJ, SANDRIN TR. Carboxymethyl-b-cyclodextrin mitigates toxicity of cadmium, cobalt, and copper during naphthalene biodegradation. *Bioresource Technology* 2010 101 (8): 2672-2677.
- HUANG TC, CAMPBELL TC. Comparison of weekly versus every 3 weeks paclitaxel in the treatment of advanced solid tumors: A meta-analysis. *Cancer Treatment Reviews* 2012 38: 613–617.
- HOU X, and JONES B.T., Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, 9468–9485.
- HUO Z, XU X, LÜ Z AND SONG J. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. *Microp Mesop Mater* 2012; 158: 137-140.
- IONASHIRO M. Giolito – Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria exploratória Diferencial, São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82p.
- IQBAL J, SARTI F, PERERA G, SCHNÜRCH AB. Development and in vivo evaluation of an oral drug delivery system for paclitaxel. *Biomaterials* 2011 32: 170-175.
- IRACHE JM, ESPARZA I, GAMAZO C, AGÜEROS M, ESPUELAS S, Nanomedicine: Novel approaches in human and veterinary therapeutics. *Veterinary Parasitology* 2011 180: 47–71.
- IZIDORO JC AND FUNGARO DA. Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de  $Zn^{+2}$  e  $Cd^{+2}$  em água. *Rev Bras Pesq Des* 2007; 9: 101-106.
- IZIDORO JC, FUNGARO DA AND WANG S. Zeolite synthesis from Brazilian coal fly ash for removal of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from water. *Adv Mat Res* 2012; 356-360: 1900-1908.
- IZIDORO JC, FUNGARO DA, ABBOTT JE AND WANG S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel* 2013; 103: 827–834.
- IZIDORO JC, FUNGARO DA, DOS SANTOS F AND WANG SB. Characteristics of Brazilian coal ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Proc Technol* 2012; 97: 38-44.
- KLUG HP, Alexandde LE. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 1954.
- KARGE HG. Characterization by Infrared-Spectroscopy. *Microp Mesop Mat* 2011; 22(4-6): 547-549.
- KUNZ A. PERALTA-ZAMORA P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”. *Quimica Nova* 2001 25 (1): 78.
- JERMAK CM, DELLACROCE JT, HEFFEZ J, PEYMAN GA. Triamcinolone Acetonide in Ocular Therapeutics. *Survey of ophthalmology* 2007 52 (5): 503-522.

- JUNQUEIRA H.C., Síntese e estudo das propriedades fotoinduzidas de derivados fenotiazínicos em sistemas biomiméticos, Tese, Instituto de Química, USP, 2007.
- KIM SP, LEACH AG, HOUK KN. The Origins of Noncovalent Catalysis of Intermolecular Diels-Alder Reactions by Cyclodextrins, Self-Assembling Capsules, Antibodies, and RNAses. *Journal of Organic Chemistry* 2002 67: 4250-4260.
- KOZŁOWSKI CA, WALKOWIAK W, GIREK T. Modified cyclodextrin polymers as selective ion carriers for Pb(II) separation across plasticized membranes. *Journal of Membrane Science* 2008 310: 312–320.
- LAGA R, CARLISLE R, TANGNEY M, ULBRICH K, SEYMOUR LW. Polymer coatings for delivery of nucleic acid therapeutics. *Journal of Controlled Release* 2012 161: 537–553.
- LEITGIB L, GRUIZ K, FENYVESI E, BALOGH G, MURÁNYI A. Development of an innovative soil remediation: "Cyclodextrin-enhanced combined technology". *Science of The Total Environment* 2008 392(1): 12-21.
- LENZI E, ALMEIDA V.C., FAVERO L.O.B E BECKER F.J., Detalhes da utilização do íon hidróxido, HO-, no tratamento de efluentes contaminados com metal pesado zinco, Maringá 2011; 33 (3): 313-322.
- LI J., CHAO J., ZHANG M. Studying on inclusion complexes of Wogonin with  $\beta$ -cyclodextrin and hydroxypropyl-cyclodextrin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2012 87: 25-28.
- LI XH, ZHAO B, ZHU K AND HAO KX. Removal of Nitrophenols by Adsorption Using – Cyclodextrin Modified Zeolites. *Chinese J Chem Eng* 2011; 19(6): 938-943.
- Li XH, Zhu K and Hao XK. Surface modification of zeolite with B-cyclodextrin for removal of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Sci Technol* 2009; 60 (2): 329-337.
- LI S, PURDY WC. Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry. *Chemical Reviews* 1992 92(6) 1457-1469.
- LIU H, XIYUN CAI X, YU WANG, JINGWEN CHEN. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Water Research* 2011 45(11): 3499-3511.
- LIU L, ZHU S. A study on the supramolecular structure of inclusion complex of  $\beta$ -cyclodextrin with prazosin hydrochloride. *Carbohydrate Polymers* 2007 68(3): 472-476.
- LIZARRAGA E, ZABAALETA C, PALOP JA. Thermal stability and decomposition of pharmaceutical compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2007 89(3) 783-792.
- LU L , SAHAJWALLA V, KONG C, HARRIS D. Quantitative X-ray diffraction Analysis and its application to various coals. *Carbon* 2001 39(12): 1821-33.
- MAGRO R.D., Remoção de Bisfenol A de águas contaminadas através de processos de separação por membranas e de sorção, Dissertação de Mestrado, Escola de

Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Programa de pós graduação em Engenharia química, Porto Alegre, 2013.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. New York: CRC, 1995.

MAINGANYE D, OJUMU TV AND PETRIK L. Synthesis of Zeolites Na-P1 from South African Coal Fly Ash: Effect of Impeller Design and Agitation. *Materials* 2013; 6: 2074-2089.

MAROTTA R, SPASIANO D, SOMMA ID, ANDREOZZI R. Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation. *Water Research* 2013 47(1): 373-383.

MEIER W.M., OLSON D.H., BAERLOCHER C.H., Atlas of Zeolite Structure Types, published on behalf of the structure Commission of the international Zeolite Association, sixth revised edition, 2007, Elsevier, Amsterdam, 1996.

MERCÊ ALR, NICOLINI, J, KHAN M AND BOUET G. Qualitative study of supramolecular assemblies of beta-cyclodextrin and cholecalciferol and the cobalt (II), copper (II) and zinc (II) ions., *Carbohydr Pol* 2009; 7: 402-409.

MERCÊ, A.L.R Potentiometric Study of vitamin D<sub>3</sub> complexes with Cobalt (II) Nickel (II) and copper (II) in water-ethanol medium. *J.Inorganic Biochemistry* 1988 71 87-91.

MERCÊ, A.L.R. *et al.* Potentiometric Equilibrium Constants for Complexes of Nitrosalicylic Acids and Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. *J. Braz. Chem. Soc.* 1996 7 (4): 239-245.

MERCÊ, A.L.R., Landaluze, J.S., Mangrich, A.S., Szpoganicz, B., Sierakowski, M.R. Complexes of Arabinogalactan of *Pereskia aculeata* and Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. *Bioresour. Technol.* 76 (2001) 29 - 37.

MERCÊ, A.L.R.; LOMBARDI, S.C.; MANGRICH, A. S.; LEVY, N.M. and SZPOGANICZ, B.: Electrochemical and Spectroscopic Studies of The Complexed Species of Models of Nitrohumic Acids derived from Phthalic Acid, *J. Braz. Chem. Soc.* 1998 9 (3) São Paulo May/may.

MERCK MANUAL, Medical Library Online, 2009, accessed <http://www.manualmerck.net/?id=161&cn=1263> (12/09/2013)

MIRANDA J.C., MARTINS T.E.A.M., VEIGA F., FERRAZ H.G., Cyclodextrins and ternary complexes: technology to improve solubility of poorly soluble drugs, *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* 2011 47(4): oct./dec.

MONDIK P, SOPKOVA A, VIERNSTEIN H AND LEGENDRE B. Natural Zeolite and the Sorption of Cyclodextrins and some Effective Guest Components. *J Therm Anal Calorim* 1998; 3: 1023-1037.

- MORIN-CRINI N, CRINI G. Environmental applications of water-insoluble  $\beta$ -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science* 2013 38(2): 344-368.
- MORALES-SANFRUTOS J , LOPEZ-JARAMILLO FJ, ELREMAILY MAA , HERNÁNDEZ-MATEO F and SANTOYO-GONZALEZ F, Divinyl Sulfone Cross-Link Encapsulating Agents, *Molecules* 2015 20: 3565-3581.
- MUCCIACITO JC, Conceitos e aplicações do carvão ativado, Revista e Portal Meio Filtrante 2006, 22. <http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>.
- MUNOZ-BOTELA, S., DEL CASTILLO, B., MARTIN, M.A. Las ciclodextrinas: características y aplicaciones de la formacion Del complejo de inclusion. *Arsh. Pharm.* 1995 36 (2): 187-198.
- NASCIMENTO I.F, VON MÜHLEN C. CARAMÃO E. B., Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por efs e cg/em, *Quim. Nova*, 2001 24(4): 554-556.
- NICOLESCU C, ANAMĂ C AND MONCIU C-M. Preparation and Characterization of inclusion Complexes between repaglinide and beta-Cyclodextrin, 2-Hydroxypropyl-beta-ciclodextrin and Randomly Methylated beta-Cyclodextrin, *Farmacia* 2010; 58(1): 78-88.
- NISHIKI M, TOJIMA T, NISHI N, SAKAIRI N. Beta-cyclodextrin-linked chitosan beads: preparation and application to removal of bisphenol A from water. *Carbohydr. Lett.* 2000 4 (1): 61.
- NORKUS, E. Metal ion complexes with native cyclodextrins. An overview. *J. Incl. Phen. and Macroc. Chem* 2009 65: 237-248.
- NUR H, RISMANA E AND ENDUD S. Dielectric enhancement in cadmium sulfide-poly(methacrylic acid-ethylene glycol dimethacrylic acid) nanocomposite through interfacial interaction. *J Compos Mater* 2010; 45(19): 2023-2030.
- ODOBAŠIĆ A, ŠESTAN I., CATIĆ S., KERAN H., AND ŠESTAN A., Chemical Speciation of Zn in Water of the Lake Modrac and Assessment of Toxicity of Water, *European Journal of Scientific Research*, 2013 113(4): 616-624.
- OSÓRIO E, VILELA ACF, SAMPAIO CH. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico: Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 1. Carvão – Brasil. 2. Coque – Brasil. I. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. II. Título 24, 2008.
- PAL P. JUGAL K, DAS N AND BANDYOPADHYAY S. Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. *Ultrason Sonochem* 2013 20: 314-321.
- PALAZHCHENKO O., Pourbaix Diagrams at Elevated Temperatures -A Study of Zn and Sn, Thesis, Master of Materials Science, The Faculty of Energy Systems and Nuclear Science, Materials Science, University of Ontario Institute of Technology, 2012.
- PANHEKAR, D., Zeolite as adsorbent for the removal of lead, *JCBPS* 2015, Section D, 5(1): 964-969

- PHAN TNT, BACQUET M AND MORCELLET M. The removal of organic pollutants from water using new silica-supported  $\beta$ -cyclodextrin derivatives. *React Funct Polym* 2002; 52: 117–125.
- POURBAIX, M. Atlas d'Équilibres Électrochimiques, Gauthier-Villars & Cia, France, Editeur, 1963.
- RANDALL, J.M.; BERMAN, R.L.; GARRETT, V.; WAISS, A.C., Jr Use of Bark to Remove Heavy Metal Ions from Waste Solutions. *J. Forest Prod.* 1974 24, 80–84.
- RAO JB, RAO DV, MURTHY IN AND BHARGAVA NRM. Mechanical properties and corrosion behaviour of fly ash particles reinforced AA 2024 composite. *J Compos Mater* 2012 46(12): 1393–1404.
- RATNASOORIYA C, RUPASINGHE HPV. Extraction of phenolic compounds from grapes and their pomace using  $\beta$ -cyclodextrin. *Food Chemistry* 2012 134: 625–631.
- RAZEE S. AND MASUJIMA T. Uptake monitoring of anilines and phenols using modified zeolites. *Anal Chim Acta* 2002; 464: 1–5.
- REINHARDT, R., STEINBORN, A., ENGEWALD, W., ANHALT, K., SCHULZE, K. Enantiomer separation of alpha-campholeno and fencholene derivatives by capillary gas chromatography on permethylated cyclodextrin phases. 1. Compounds separable with single columns. *J. Chromatogr.* 1995 697 (1-2): 475-484.
- RHODE G.M., ZWONOK O., CHIES F., SILVA N.I.W. Cinzas de carvão fóssil no Brasil – Aspectos técnicos e ambientais. vol.1 Porto Alegre: CIENTEC, 2006.
- RIBANI M., BOTTOLI C.B.G., COLLINS C.H., JARDIM I.C.S.F., Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, *Quim. Nova* 2004 27 (5): 771-780..
- RIET, M. Nano-engineering in science and technology: an introduction to the world of nano design. In: Series on the Foundations of Natural Science and Technology, World Scientific, New Jersey, 2003 6:164.
- RIGHETTO, A.M, Manejo de Águas Pluviais Urbanas, Programa de Pesquisa em saneamento básico, Rio de Janeiro: ABES, 2009, p.379, FINEP, [http://www.finep.gov.br/prosab/livros/prosab5\\_tema%204.pdf](http://www.finep.gov.br/prosab/livros/prosab5_tema%204.pdf).
- ROCHA B.A., BARBOSA F.JR. CONTAMINANTES EMERGENTES (1ºCapítulo): Bisfenol A e análogos. Laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais, Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo (FCFRP/USP). Nanocells News, 2014, 2(1): outubro/2014. <http://www.institutonanocell.org.br/contaminantes-emergentes-1o-capitulo-bisfenol-a-e-analogos/> acesso em 10/06/2015.

- SAHOO SK, PARVEEN S, PANDA JJ. The present and future of nanotechnology in human health care. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 2007 3: 20–31.
- SAENGER W, JACOB J, GESSLER K, STEINER T, HOFFMANN D, SANBE H, KOIZUMI K, SMITH SM AND TAKAHA T. Structures of the Common Cyclodextrins and Their Larger Analogues-Beyond the Doughnut. *J Chem Rev* 1998; 98: 1787-1802.
- SAIDI NN, SAMET B AND BAKLOUTI S. Effect of Composition on Structure and Mechanical Properties of Metakaolin Based PSS-Geopolymer. *Int J Mat Sci (IJMSCI)* 2013; 3(4): 145-151.
- SALIPIRA KL, MAMBA BB AND KRAUSE RW. Carbon nanotubes and cyclodextrin polymers for removing organic pollutants from water. *Environ Chem Lett* 2007; 5: 13-17.
- SANTOS JE, SOARES, JP, DOCKAL, ER. Characterization of commercial chitosan from different suppliers. *Polímeros*. 2003 13(4): 242-249.
- SAVOLAINEN K, ALENIUS H, NORPPA H, PYLKKÄNEN L, TUOMI T, KASPER G. Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies—A review. *Toxicology* 2010 269: 92–104.
- SHAILA K, NISHA D, PRALHAD P, DEEPA P. Zeolite Synthesis Strategies from Coal Fly Ash: A Comprehensive Review of Literature *Int. Res. J. Environment Sci* 2015 4(3): 93-99.
- SHIGUEMOTO N AND HAYASHI H. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J Mater Sci* 1993; 28: 4781-4786.
- SILVA A.L, Interferentes endócrinos no meio ambiente: um estudo de caso em amostras de água in natura e efluente de estação de tratamento de esgotos da rede metropolitana de São Paulo, Tese, Faculdade de Saúde Pública, USP, São Paulo, 2009.
- SILVA PHP, OLIVEIRA A, NEVES EA, FARIA RCF, Titulações potenciométricas de cátions metálicos tendo como eletrodo indicador o sistema Cu/Cu(II)-EDTA, *Quím. Nova* 2008 31(2): 227-231.
- SILVERSTEIN RM, BASSER GC, MORRILL TC. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3ª Edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
- SINGH M., SHARMA R., BANERJEE U.C.. Biotechnological applications of cyclodextrins *Biotechnol. Adv* 2002 20 (5-6): 341-359.
- SILVA J.L.G.H, Síntese e caracterização do complexo ternário  $\beta$ -ciclodextrina: colecalciferol: íons metálicos, Dissertação, LEQ, PIPE, UFPR, 2014.
- SOARES DF, NOSEDA MD, FELCMAN, J., KHAN, M.A., BOUET, G. AND MERCÊ, ALR. Supramolecular assemblies of  $Al^{3+}$  complexes with vitamin D3 (cholecalciferol) and

phenothiazine. Encapsulation and complexation studies in B-cyclodextrin., *J Incl Phenom Macrocycl Chem* 2013; 75: 137-145.

SODRÉ F. F., MONTAGNER C. C., LOCATELLI M. A. F. e JARDIM W. F., Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil), *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* 2007 2 (2): 187-196.

SUGA M, ASAHINA S, SAKUDA Y, KAZUMORI H, NISHIYAMA H, NOKUO T, ALFREDSSON V, KJELLMAN T, STEVENS SM, CHO HS, CHO M, HAN L, CHE S, ANDERSON MW, SCHÜTH F, DENG H, YAGHI OM, LIU Z, JEONG HY, STEIN A, SAKAMOTO K, RYOO R AND TERASAKI O. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. *Prog Solid State Chem* 2014; 42: 1-21.

STUMM W and MORGAN JJ. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, Inc. 3a edition, 1996.

SZEJTLI, J. Cyclodextrin complexed generic drugs are generally not bioequivalent with the reference products: therefore the increase in number of marketed drug / cyclodextrin formulations is so slow, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 2005 52(1-2): 1-11.

TOYODA, K., SHODA. T., UNEYAMA, C., TAKADA, K. Carcinogenicity study of  $\beta$ -cyclodextrina in F344 rats. *Food and Chemical Toxicology* 1997 35, 331-336.

UBALDO MO. Uso de cinzas de carvão da composição de uma cobertura de rejeitos de mineração. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

USEPA - United States Environmental Protection Agency; Research Plan for Endocrine Disruptors, Washington, 1998.

VALERO M, CARRILLO C. Effect of binary and ternary polyethyleneglycol and/or  $\beta$ -cyclodextrin complexes on the photochemical and photosensitizing properties of Naproxen. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2004 74: (2004) 151–160.

VARIAN- Operation Manual: Varian 700-ES Series April 2006- 8510230100

VARIAN- Operation Manual: Varian SPS3 Autosampler March 2009- 8510207700

VASEEHARAN B, SIVAKAMAVALLI J AND THAYA R. Synthesis and characterization of chitosan-ZnO composite and its antibiofilm activity against aquatic bacteria. *J Compos Mater* 2013; 49(2): 177–184.

VAUGHAN, T., SEO, C.W. AND MARSHALL, W.E. Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solution Using Modified Corncobs. *Biores. Technol.* 2001 78,133-139.

- XIN J, GUO Z, CHEN X, JIANG W, LI J, LI M. Study of branched cationic  $\beta$ -cyclodextrin polymer/indomethacin complex and its release profile from alginate hydrogel. *International Journal of Pharmaceutics* 2010 386: 221–228.
- XU, W., JOHNSTON, C.T., PARKER, P. AND AGNEW, S.F. Infrared study of water sorption on Swy-1 and SAz-1 montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 48:120-131, 2000.
- YAN, W.L. and BAI, R. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Water Research* 2005 39:688–698.
- YAO HJ, JU RJ, WANG XX, ZHANG Y, LI RJ, YU Y; ZHANG L, LU WL. The antitumor efficacy of functional paclitaxel nanomicelles in treating resistant breast cancers by oral delivery. *Biomaterials* 2011 32: 3285-3302.
- YU F, WANG Y, WANG J AND XIE Z. Investigation on Different Behavior and Mechanism of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  Adsorption on Spodumene Surface Physicochem. *Probl. Miner Process* 2014; 50(2): 535–550.
- YUAN J, LAI Y, DUAN J, ZHAO Q, ZHAN J. Synthesis of a  $\beta$ -cyclodextrin-modified Ag film by the galvanic displacement on copper foil for SERS detection of PCBs. *Journal of Colloid and Interface Science* 201 365: 122–126.
- WEN X, TAN F, JING Z, LIU Z. Preparation and study the 1:2 inclusion complex of carvedilol with  $\beta$ -cyclodextrin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2004 34(3): 517-523.
- WINTER JR E, BORGUEZANI DR AND MERCÊ ALR. Novel Trends in Cyclodextrins: A Review. In: Ana Lucia Ramalho Mercê; María Ángeles Lobo Recio. (Eds.). *Molecular and Supramolecular Bioinorganic Chemistry. Applications in Medical and Environmental Sciences*. Volume 4. 1<sup>st</sup> ed. New York: Nova Science Publishers Ltda, 2013; 4-131.
- WONG YT, YANG C, YING KC, JIA G. Synthesis of a Novel  $\beta$ -Cyclodextrin-Functionalized Diphosphine Ligand and Its Catalytic Properties for Asymmetric Hydrogenation. *Organometallics* 2002 21: 1782-1787.
- ZHENMING D., XIUPING L., GUOMEI Z., SHAOMIN S., JINGHAO P.. Study on vitamin K3-cyclodextrin inclusion complex and analytical application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2003 59(9): 2073-2079.
- ZETASIZER Nano Series User Manual, Chapter 16 Zeta Potential Theory. In: ZetaSizer Nano Series User Manual (Malvern Instruments Ltd.), Malvern, Worcestershire WR14 1XZ, UK, 2004.
- ZHANG L, JIN G. Bilirubin removal from human plasma by Cibacron Blue F3GA using immobilized microporous affinity membranous capillary method. *Journal of Chromatography* 2005 B 821: 112–121.



ZHANG X, WU Z, GAO X, CHENG C, WANG Z, LI C. A hydrotropic  $\beta$ -cyclodextrin grafted hyperbranched polyglycerol co-polymer for hydrophobic drug delivery. *Acta Biomaterialia* 2011 7: 585–592.

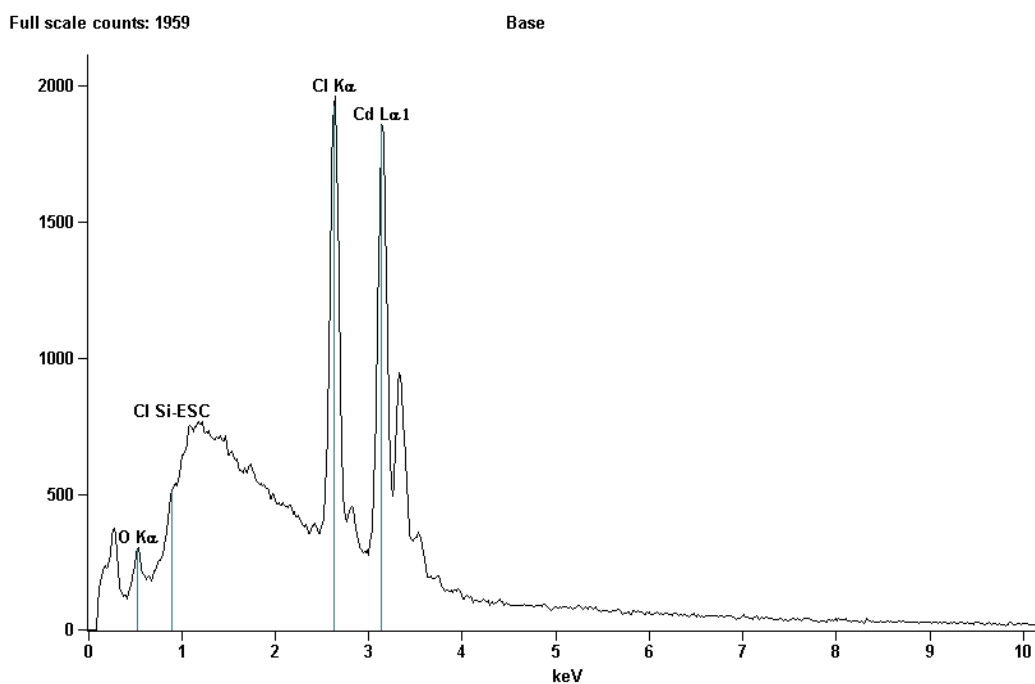
ZHAO J, ZHANG D, ZHAO J. Fabrication of Cu–Ag core–shell bimetallic superfine powders by eco-friendly reagents and structures characterization. *Journal of Solid State Chemistry* 2011 184: 2339–2344.

ZHENMING D, XIUPING L, GUOMEI Z, SHAOMIN S, JINGHAO P. Study on vitamin K3-cyclodextrin inclusion complex and analytical application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2003 59(9): 2073-2079.

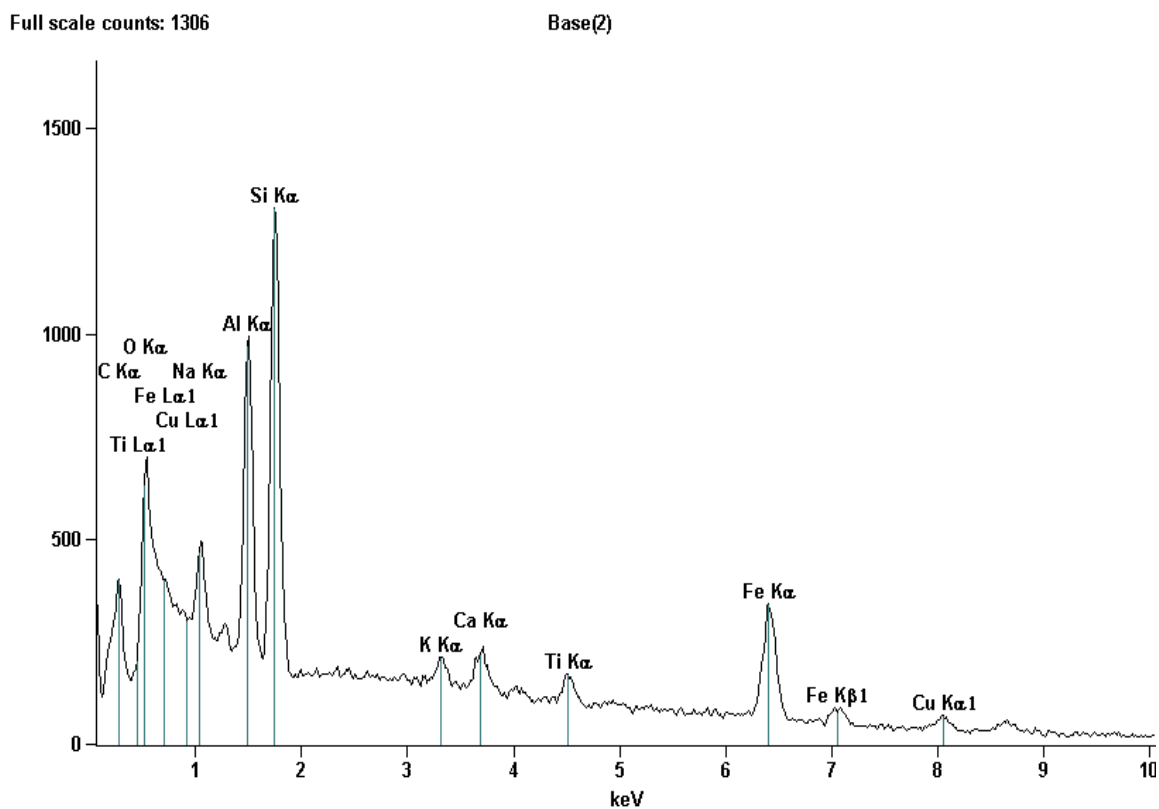
ZHU Y, CHE L, HE H, JIA Y, ZHANG J, LI X. Highly efficient nanomedicines assembled via polymer–drug multiple interactions: Tissue-selective delivery carriers. *Journal of Controlled Release* 2011 152: 317–324.

## - ANEXOS -

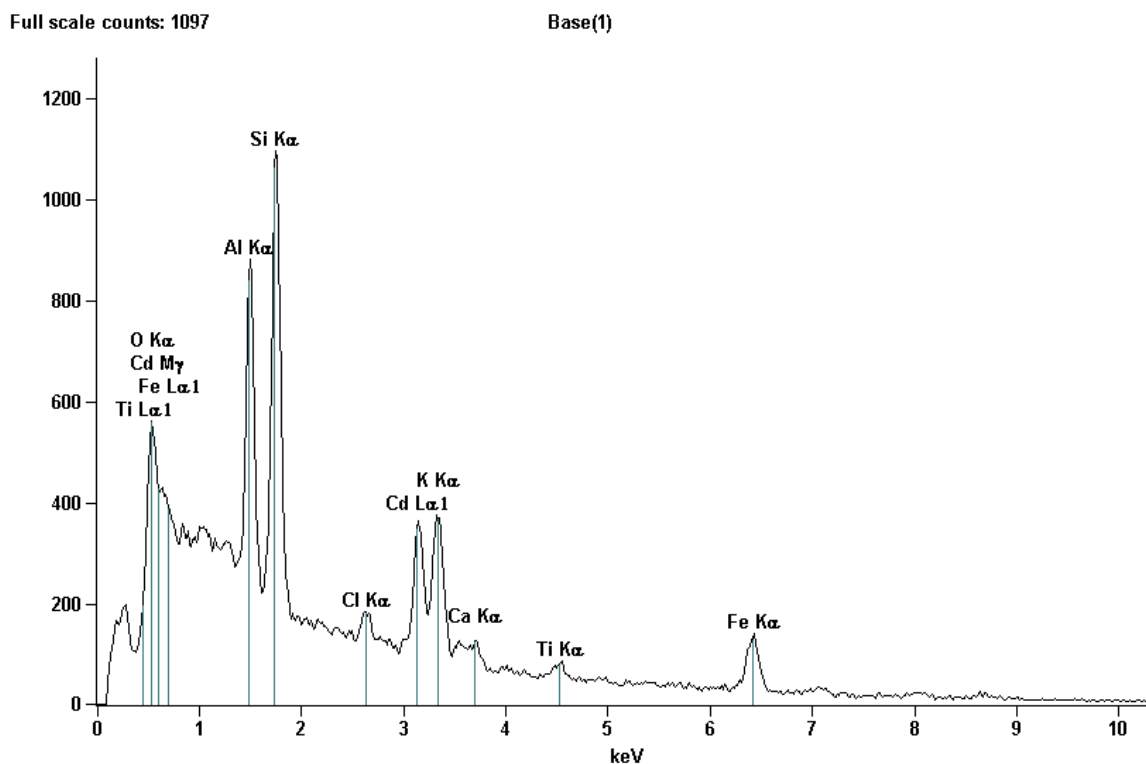
### ANEXO 1 – OUTROS ESPECTROS POR EDS RELATIVOS À PARTE 1



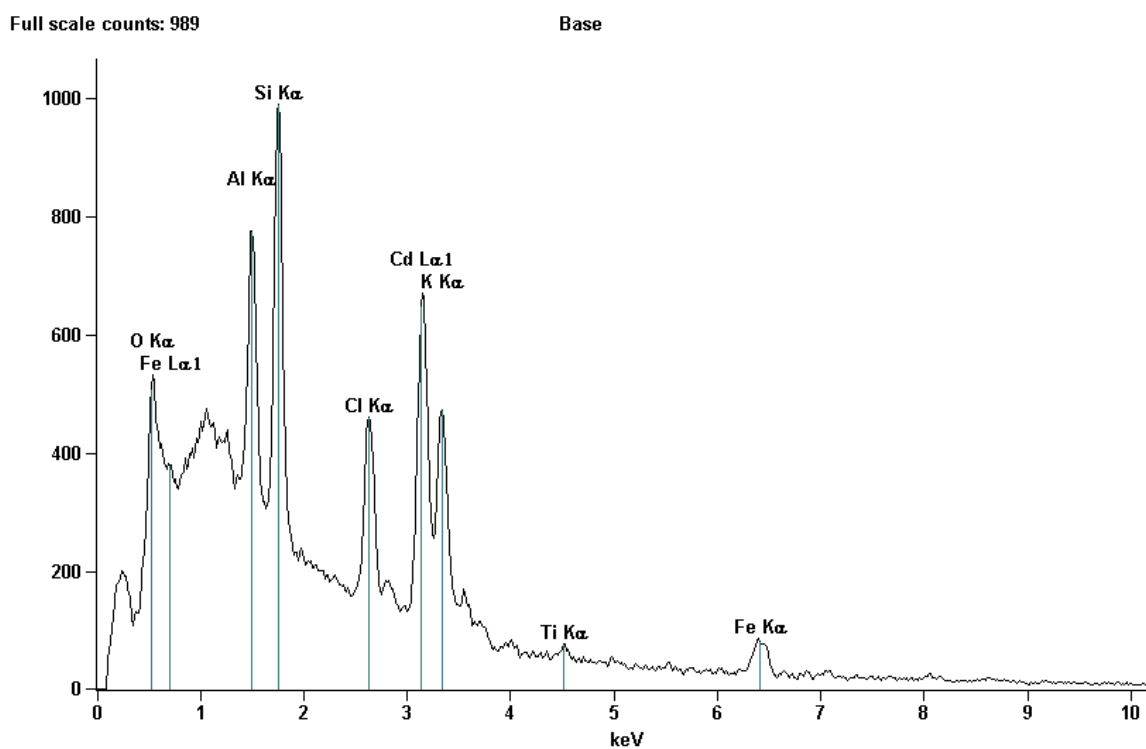
Espectro por EDS para a BCD depois da remediação de 50 ppm Cd<sup>2+</sup>, em água bidestilada, a pH 7.



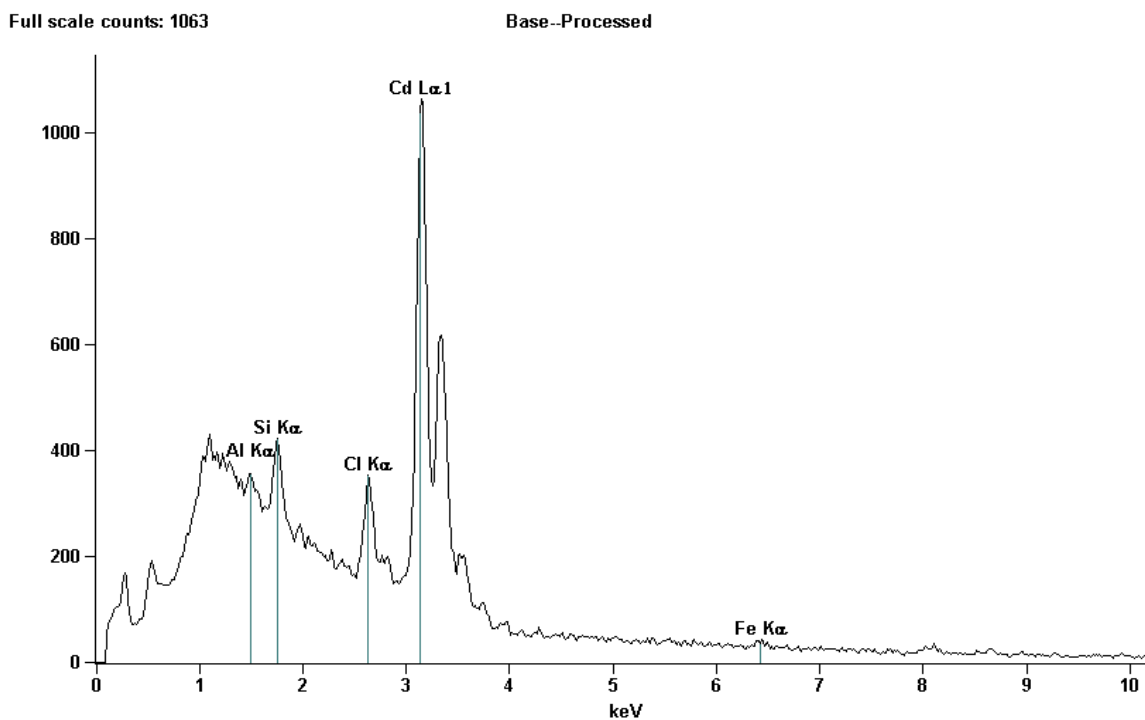
Espectro por EDS da zeólita ZFA pura.



Espectro por EDS da ZFA depois da remediação da solução aquosa de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 4.

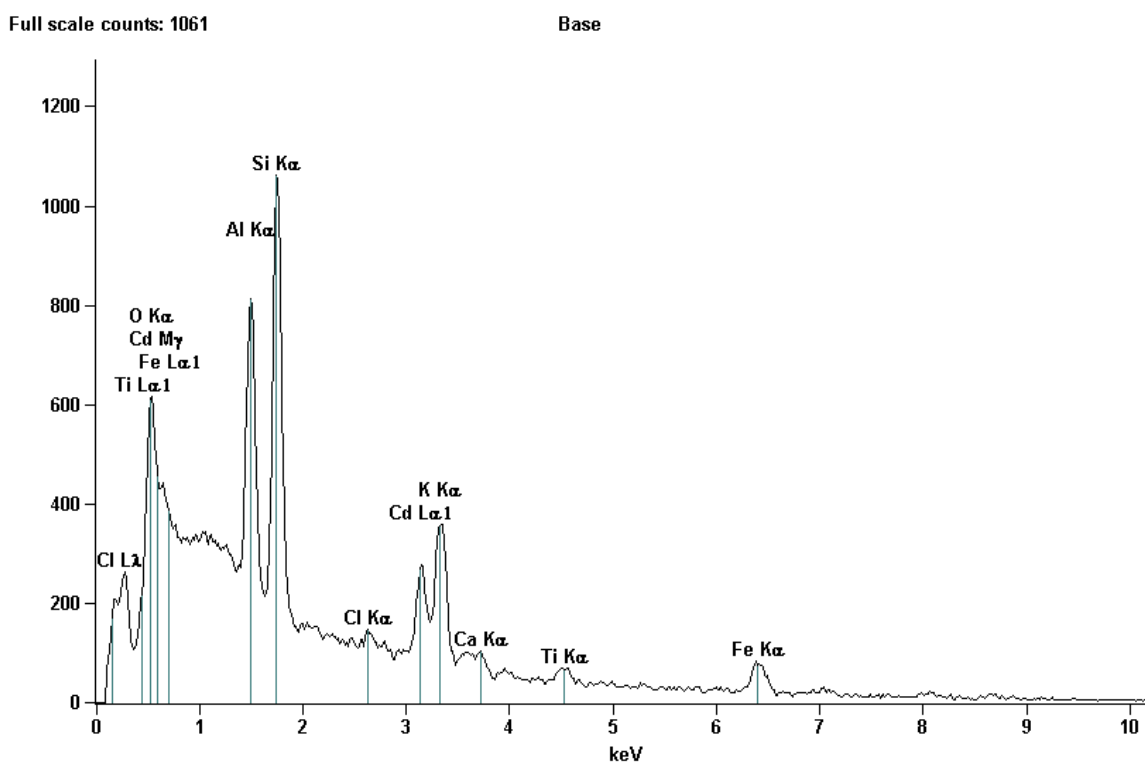


Espectro por EDS da ZFA depois da remediação da solução aquosa de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 7.

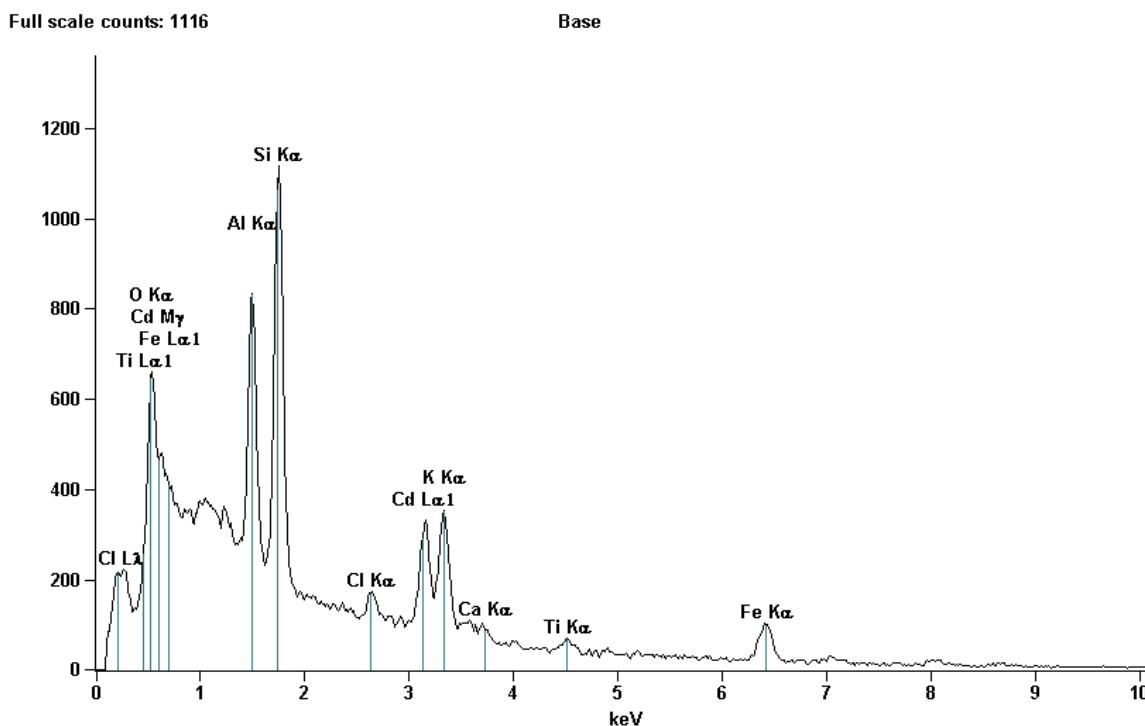


(d)

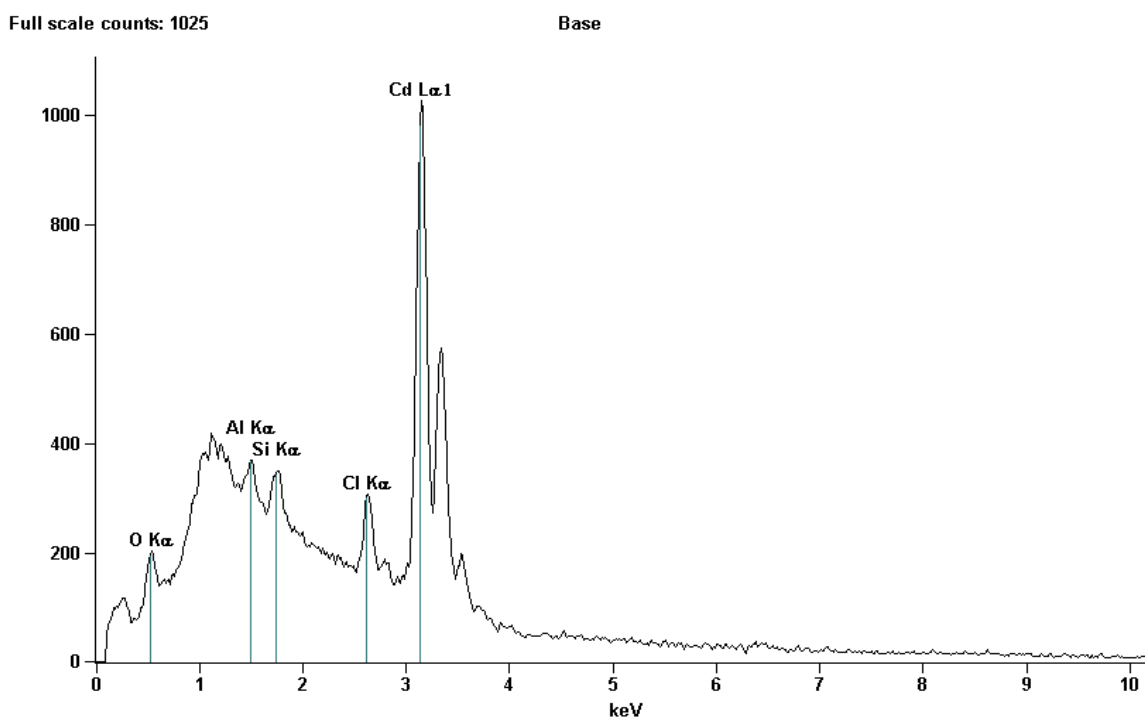
Espectro por EDS da ZFA depois da remediação da solução aquosa de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  a pH 10.



Espectro por EDS do composto CDZFA-1 depois da remediação de solução aquosa de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  com o pH 4



Espectro por EDS do compósito CDZFA-1 depois da remediação de solução aquosa de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  com o pH 7

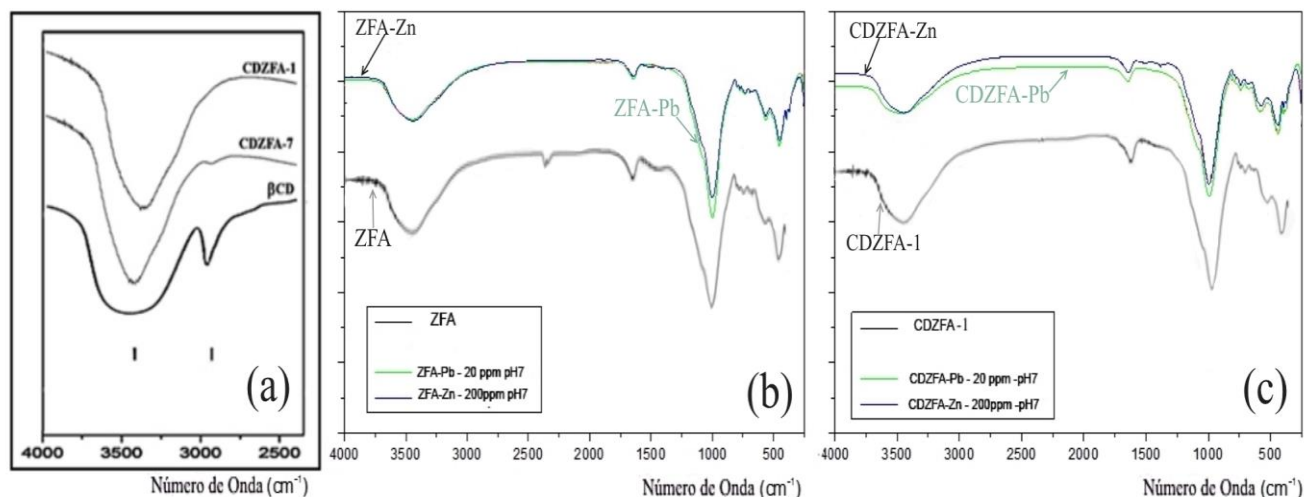


Espectro por EDS do compósito CDZFA-1 depois da remediação de solução aquosa de 220 g/L de  $\text{Cd}^{2+}$  com o pH 10

## ANEXO 2 – OUTROS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO RELATIVOS À PARTE 2

### – ÍONS $Pb^{2+}$ E $Zn^{2+}$

#### FTIR

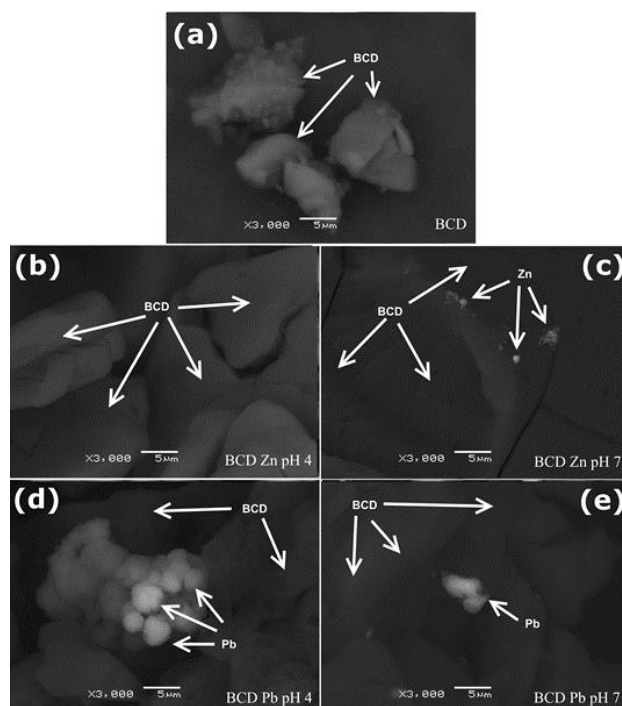


Espectro de FTIR para (a) BCD, CDZFA-1, CDZFA-7; (b) ZFA, ZFA-Pb, ZFA-Zn; (c) CDZFA-1, CDZFA-Pb, CDZFA-Zn.

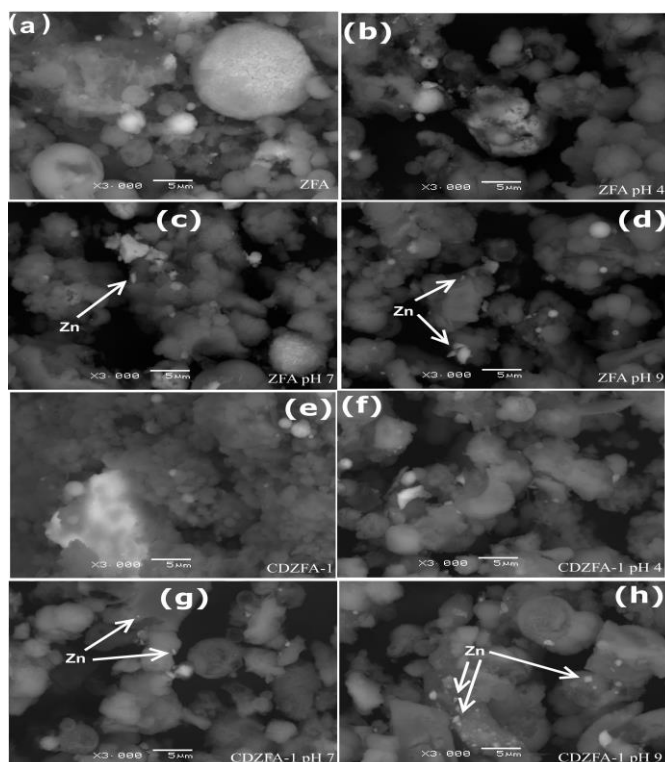
Bandas na região do Infravermelho para as zeólitas ZFA e CDZFA-1 antes e depois da complexação dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  em pH 7.

ZFA	ZFA-Pb	ZFA-Zn	CDZFA	CDZFA-Pb	CDZFA-Zn	Interpretação das Bandas
3450	3432	3432	3450	3445	3445	$\nu$ ( $H_2O$ )
1643	1641	1638	1643	1644	1639	$\delta$ ( $H_2O$ ) [ (1650 $cm^{-1}$ ) [Pal et al.] (1644 $cm^{-1}$ ) [Albert et al.]
1165 sh	1166sh	1164sh	1167 sh	1165 sh	1162 sh	Assimétrica Alongada nas subcamadas tetraédricas [Li]
1083sh	1075sh	1074sh	1090 sh	1080 sh	1076 sh	Assimétrica alongada (Si-O) (Gaurav, 2013) (1093 $cm^{-1}$ ) [Albert et al.]
995	1000	999	999	991	992	Vibração alongada simétrica nas subcamadas tetraédricas (1007 $cm^{-1}$ ) [Pal et al.] (993 $cm^{-1}$ ) [Albert et al.]
797	797	797	797	798	799	$\nu$ simétrica ( entre subcamadas tetraédricas) (Huo Z., 2012)
777	778	778	777	778	777	
740	736	736	740	742	741	Asymmetric stretching (Si-O) [Gaurav et al.] Vibração alongada simétrica entre subcamadas tetraédricas (740 $cm^{-1}$ ) [Albert et al.]
693	695	695	694	692	695	$\nu$ simétrica ( entre subcamadas tetraédricas) (Huo Z., 2012)
569	562	564	579	584	575	Duplo anel (Gaurav, 2013) Si-O Vibrações de ligações tetraédricas (572 $cm^{-1}$ ) (Pal P., 2013)
464 sh	455	455	438	435	438	T-O - Flexão [Gaurav et al., Pal et al. 465 $cm^{-1}$ ] T=Si, Al (454 $cm^{-1}$ ) [Albert et al.]

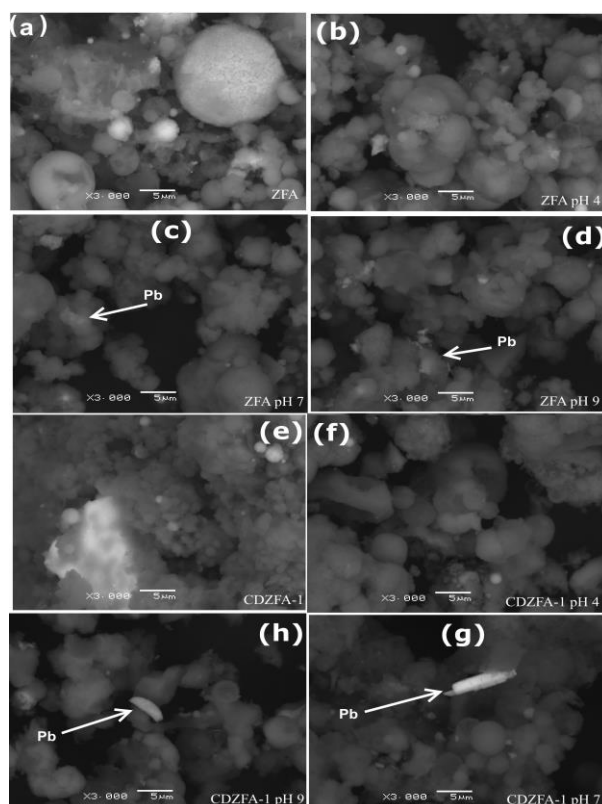
## CARACTERIZAÇÃO MEV



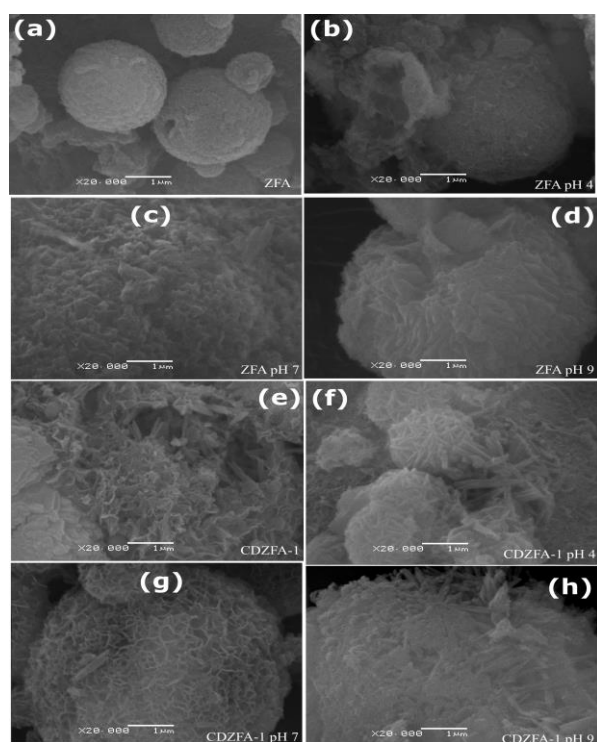
Micrografias MEV (15.0 kV x 3.00k) para amostras não metalizadas, usando elétrons secundários para (a) BCD pura; (b)  $\text{Zn}^{2+}$  50 ppm, pH 4; (c)  $\text{Zn}^{2+}$  50 ppm, pH 7; (d)  $\text{Pb}^{2+}$  50 ppm, pH 4; (e)  $\text{Pb}^{2+}$  50 ppm, pH 7.



Micrografias por MEV não metalizadas (15.0 kV x 3.00k) utilizando elétrons secundários para (a) ZFA pura; (b) ZFA depois da remediação de 50 ppm  $\text{Zn}^{2+}$ , a pH 4; (c) pH 7; (d) pH 9, (e) CDZFA-1 pura; e depois da remediação de solução de 50 ppm  $\text{Zn}^{2+}$  a (e) pH 4; (f) pH 7; (g) pH 7; (h) pH 9

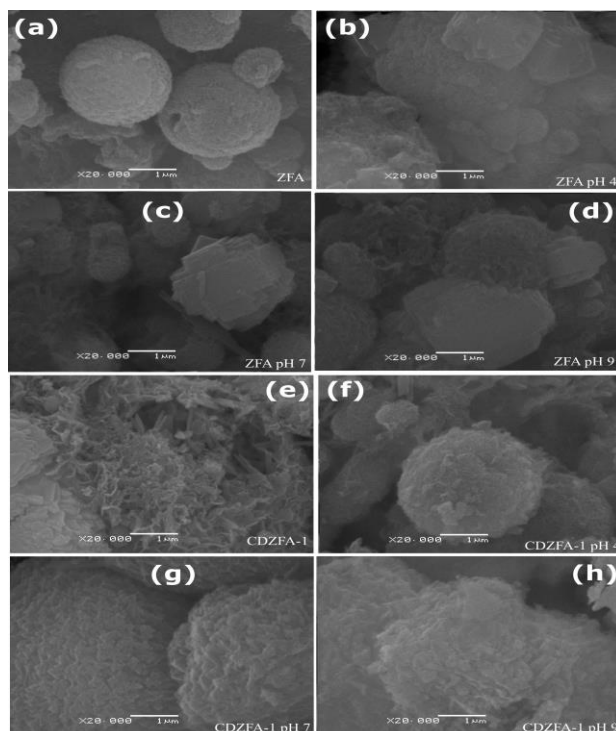


Micrografias por MEV não metalizadas (15.0 kV x 3.00k) utilizando elétrons secundários para (a) ZFA pura; (b) ZFA depois da remediação de 50 ppm  $\text{Pb}^{2+}$ , a pH 4; (c) pH 7; (d) pH 9, (e) CDZFA-1 pura; e depois da remediação de solução de 50 ppm  $\text{Zn}^{2+}$  a (e) pH 4; (f) pH 7; (g) pH 9.



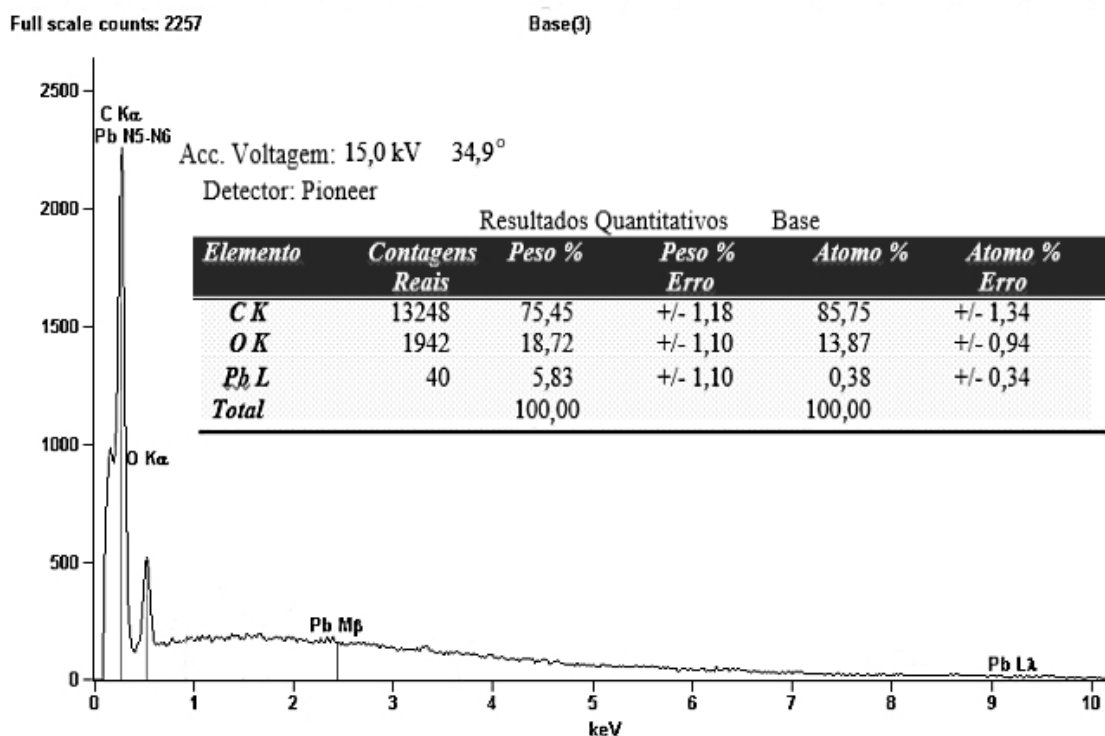
Micrografias por MEV, metalizadas com ouro (25 kV x 20.0k) para (a) ZFA pura e ZFA após a remediação com 50 ppm de solução de  $\text{Zn}^{2+}$  a (b) pH 4, c) pH 7 and (d) pH 9; (e) CDZFA-1 pura e CDZFA-1 após a remediação com 50 ppm de solução de  $\text{Zn}^{2+}$  a (f) pH 4, (g) pH 7 and (h) pH 9.





Micrografias por MEV metalizadas com ouro (25 kV x 20.0k) para (a) ZFA pura e ZFA após a remediação com 50 ppm de solução de  $Pb^{2+}$  a (b) pH 4, c) pH 7 and (d) pH 9; (e) CDZFA-1 pura e CDZFA-1 após a remediação com 50 ppm de solução de  $Pb^{2+}$  a (f) pH 4, (g) pH 7 and (h) pH 9.

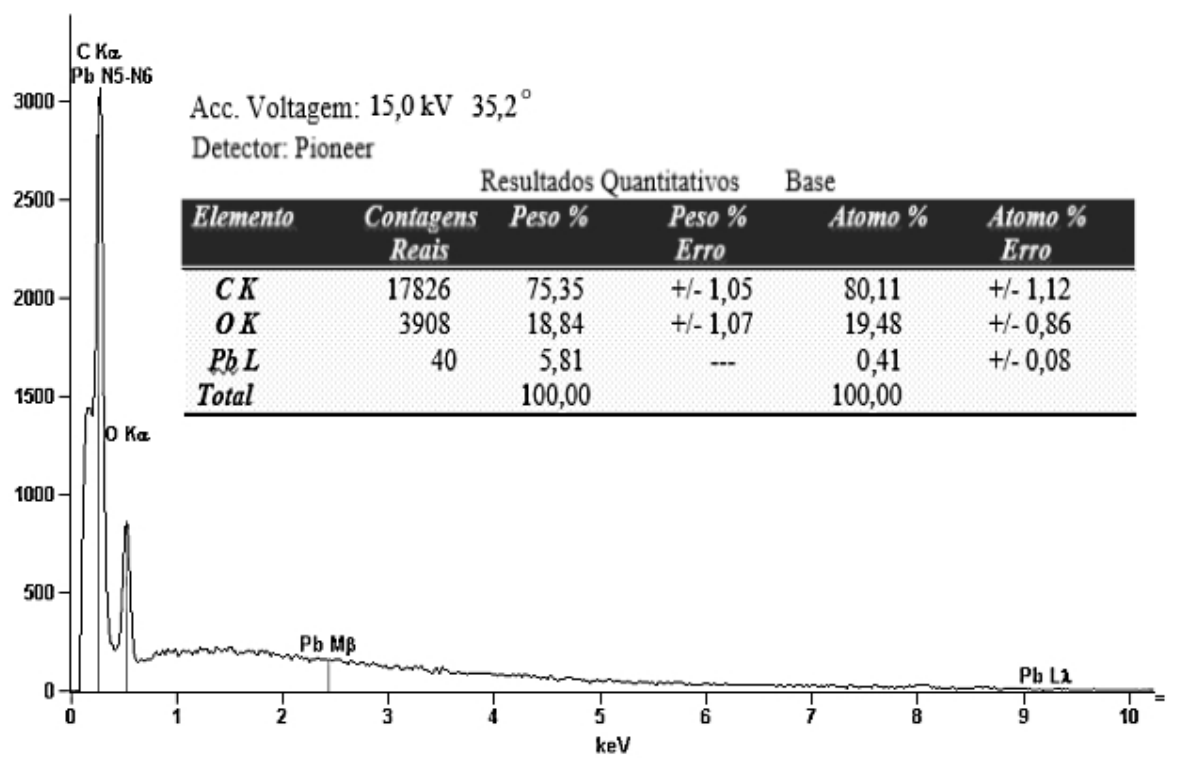
#### ESPECTROS EDS



Espectro por EDS da BCD depois da remediação de solução aquosa de 50 ppm  $Pb^{2+}$  a pH 4.

Full scale counts: 3063

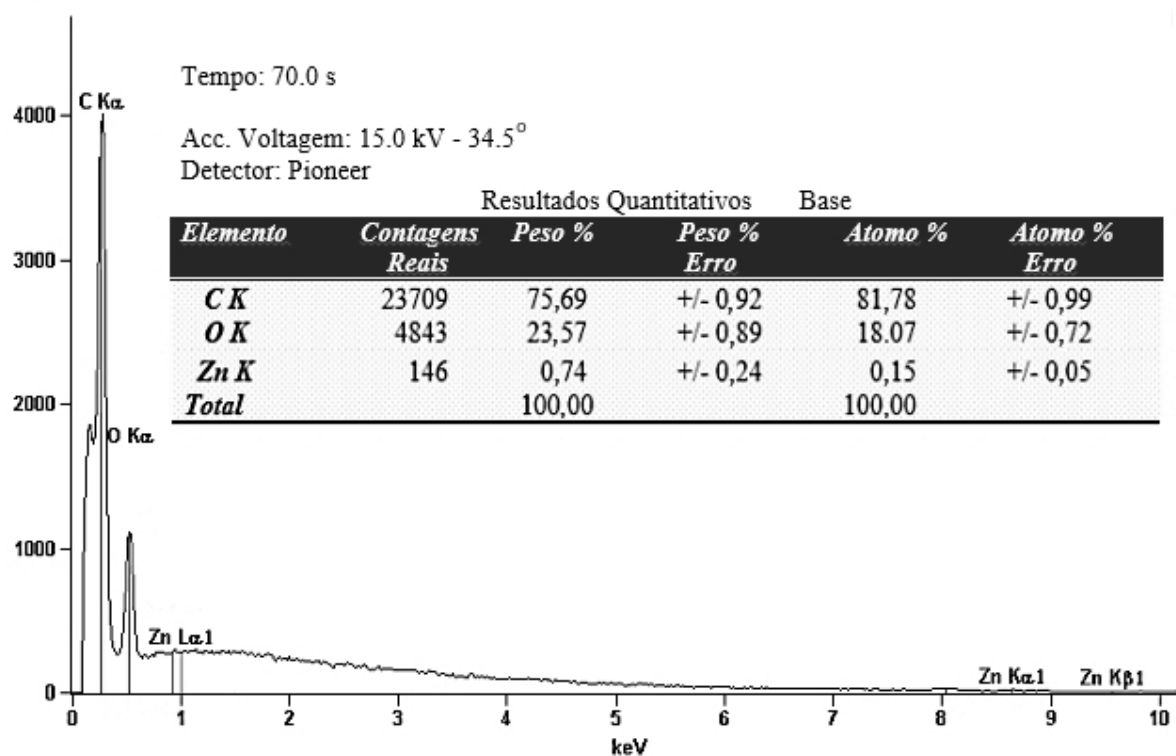
Base(3)



Espectro por EDS da BCD depois da remediação de solução aquosa de 50 ppm  $Pb^{2+}$  a pH 7.

Full scale counts: 4006

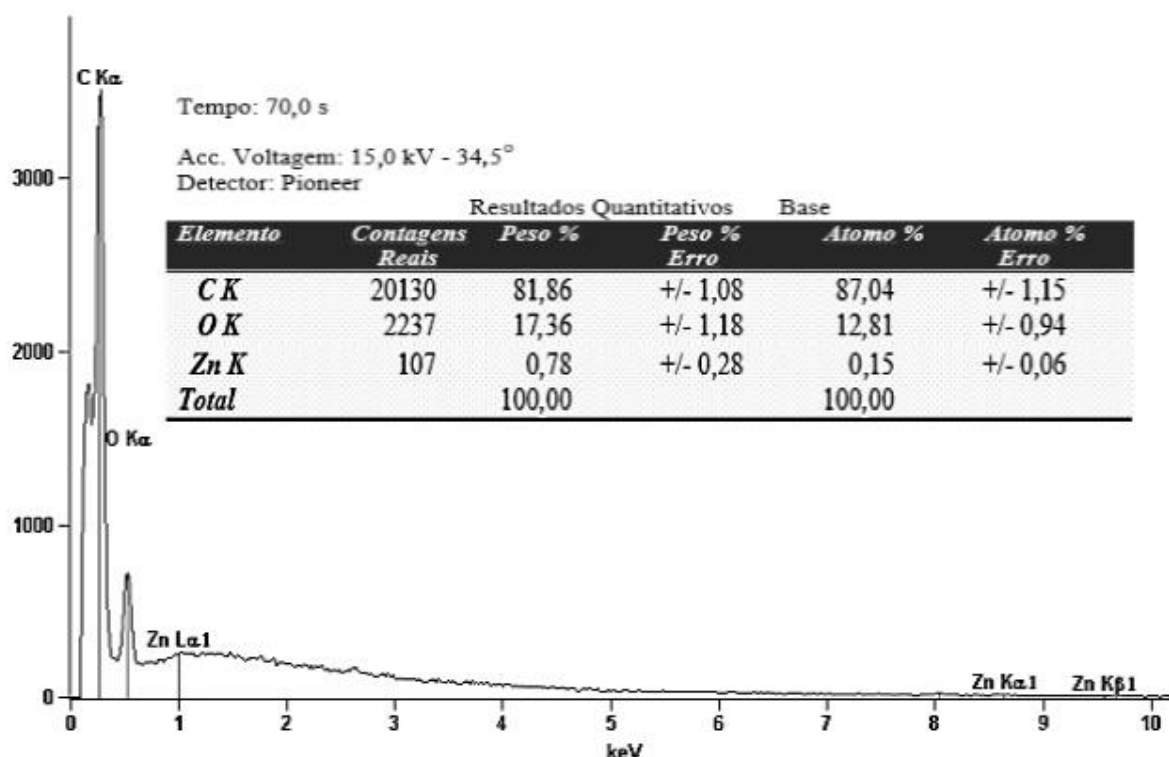
Base(9)



Espectro por EDS da BCD depois da remediação de solução aquosa de 50 ppm  $Zn^{2+}$  a pH 4.

Full scale counts: 3503

Base(5)



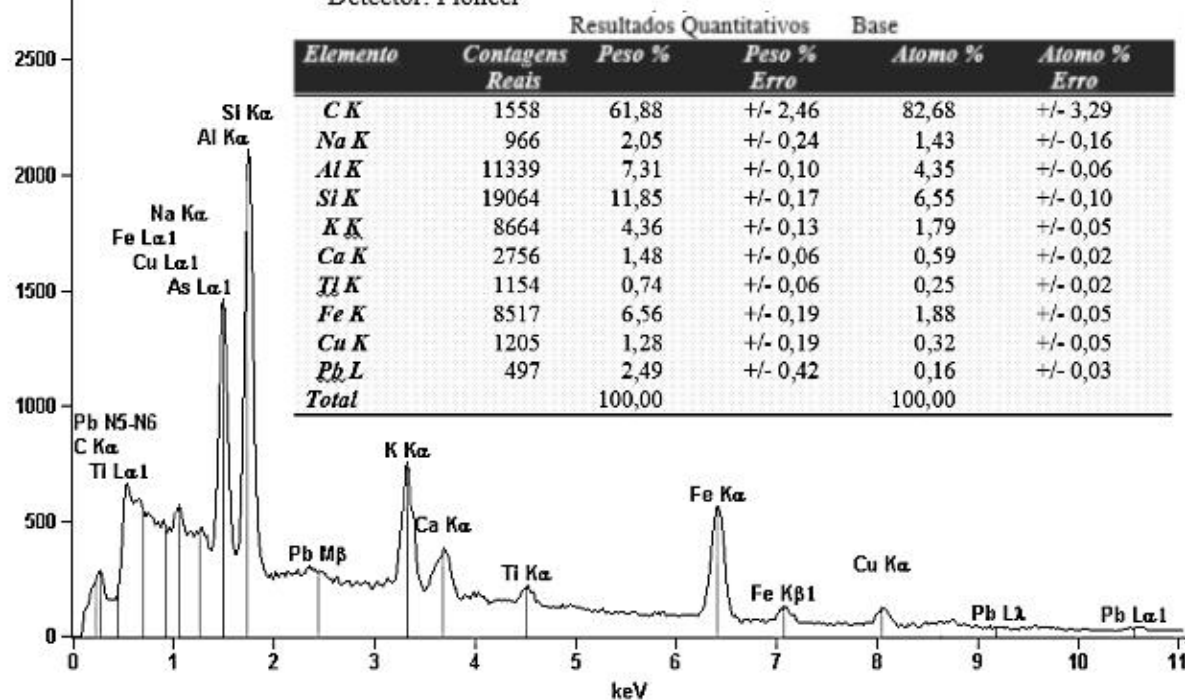
Espectro por EDS da BCD depois da remediação de solução aquosa de 50 ppm  $Zn^{2+}$  a pH 7.

Full scale counts: 2110

Base

Acc. Voltagem: 15,0 kV 34,9°

Detector: Pioneer



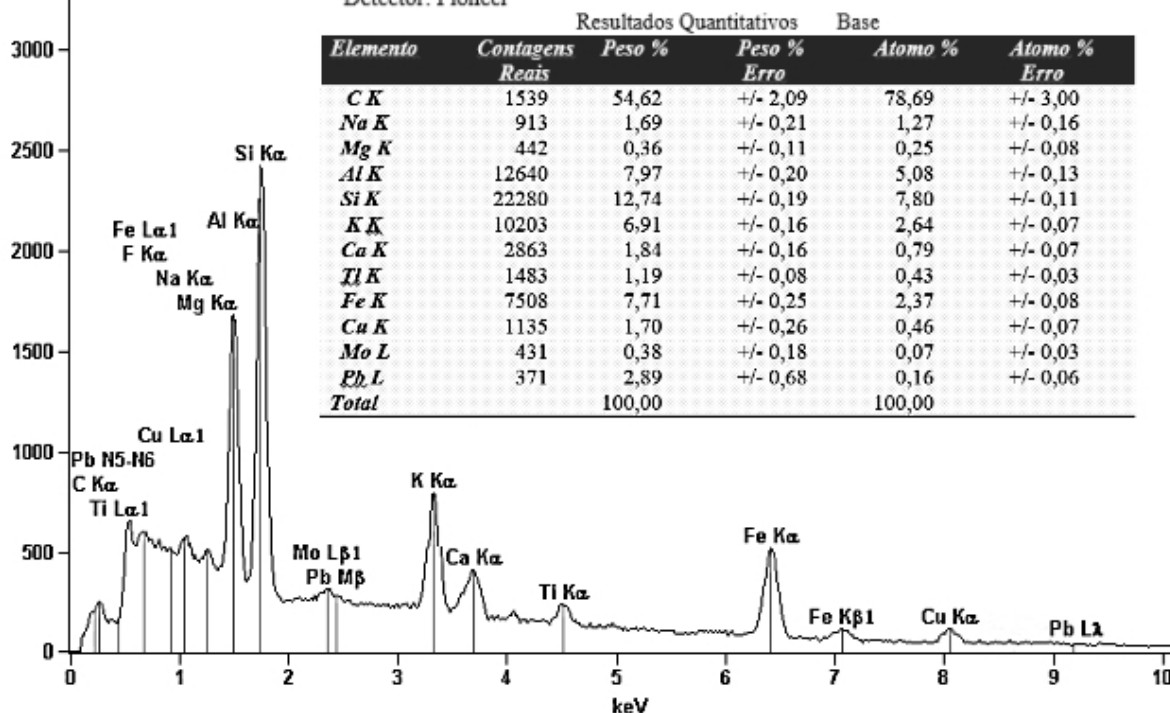
Espectro por EDS para a ZFA depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Pb^{2+}$  a pH 4.

Full scale counts: 2419

Base(3)

Acc. Voltage: 15,0 kV 35,0°

Detector: Pioneer



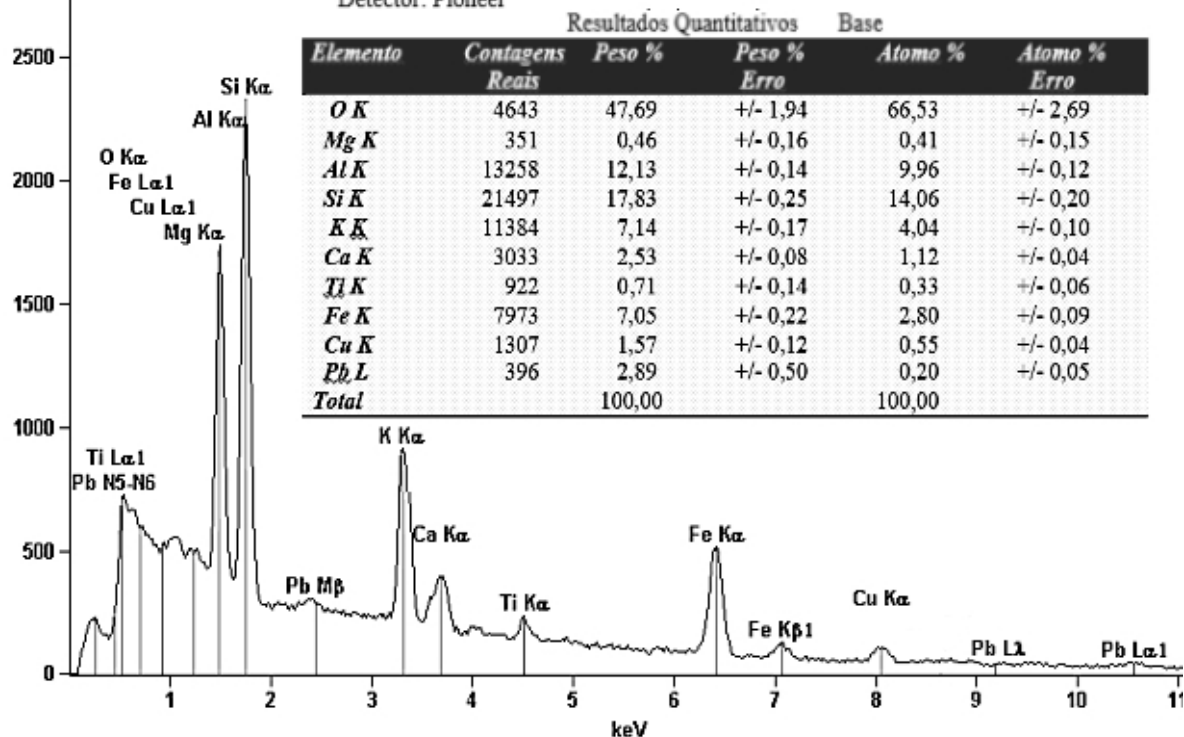
Espectro por EDS para a ZFA depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Pb^{2+}$  a pH 7.

Full scale counts: 2328

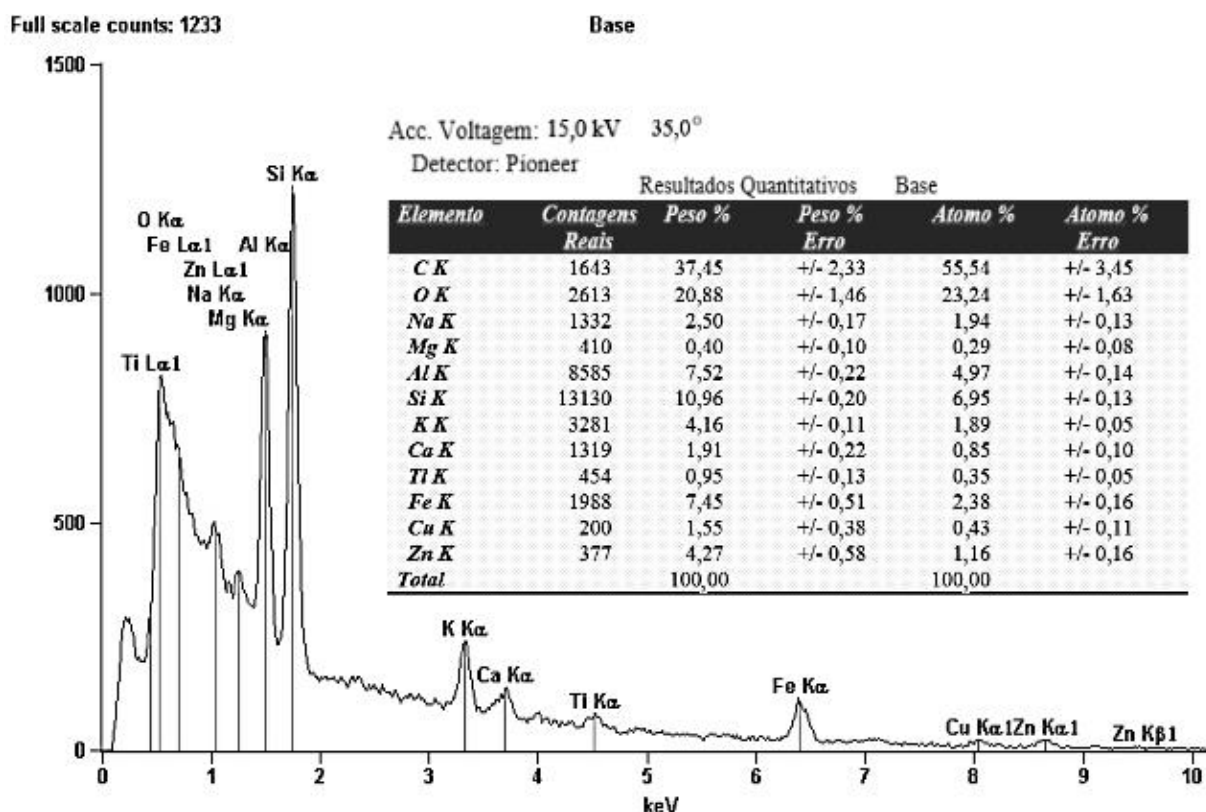
Base(3)

Acc. Voltage: 15,0 kV 35,0°

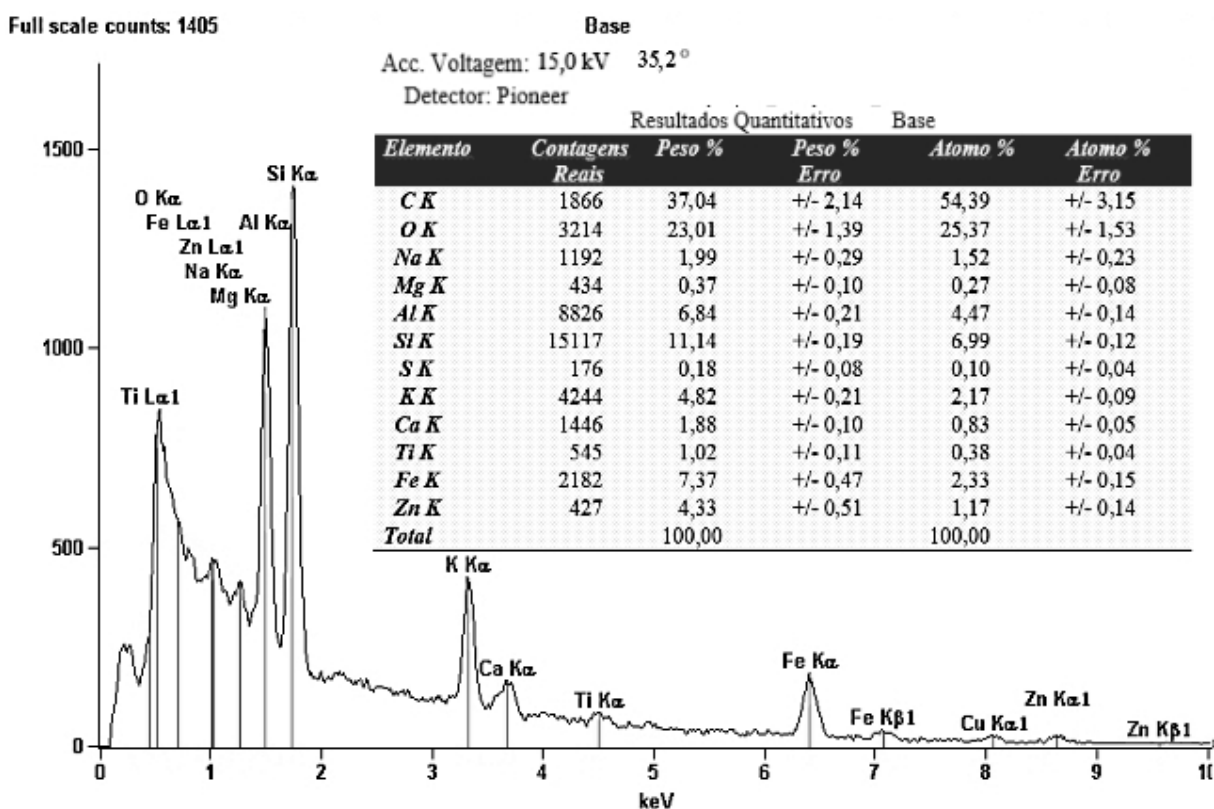
Detector: Pioneer



Espectro por EDS para a ZFA depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Pb^{2+}$  a pH 9.



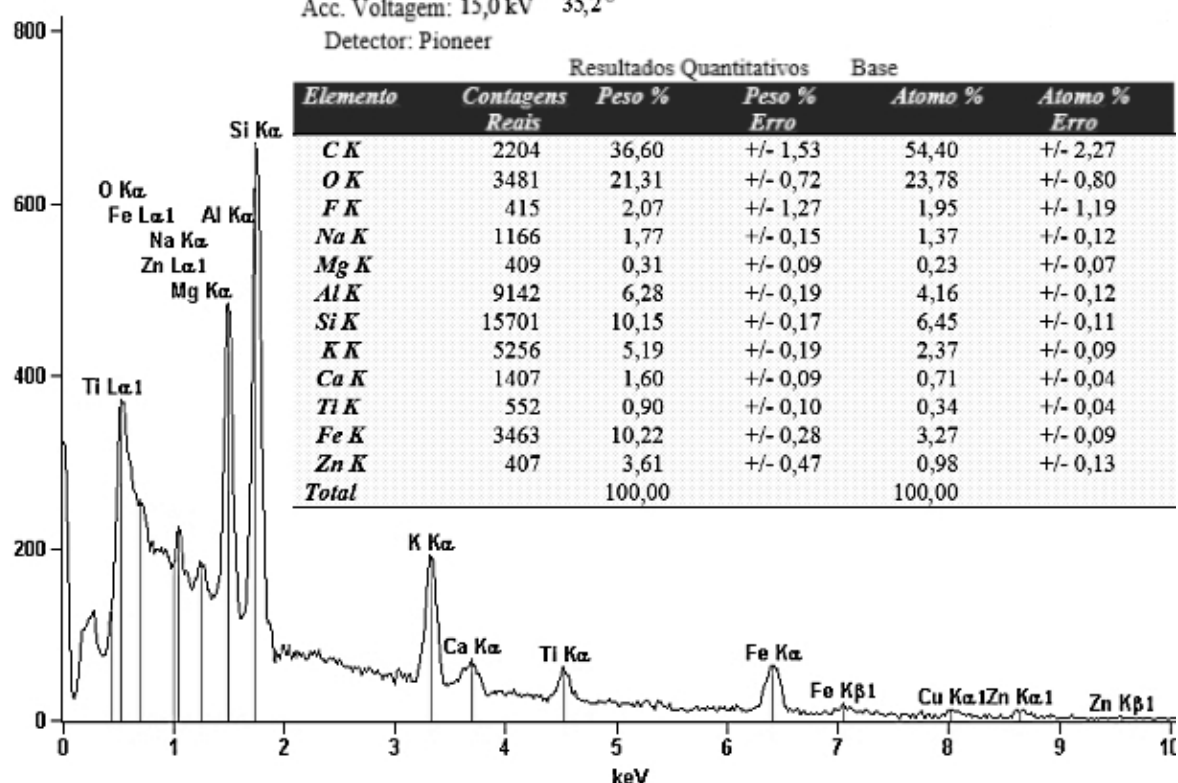
Espectro por EDS para a ZFA depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Zn^{2+}$  a pH 4.



Espectro por EDS para a ZFA depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Zn^{2+}$  a pH 7.

Full scale counts: 670

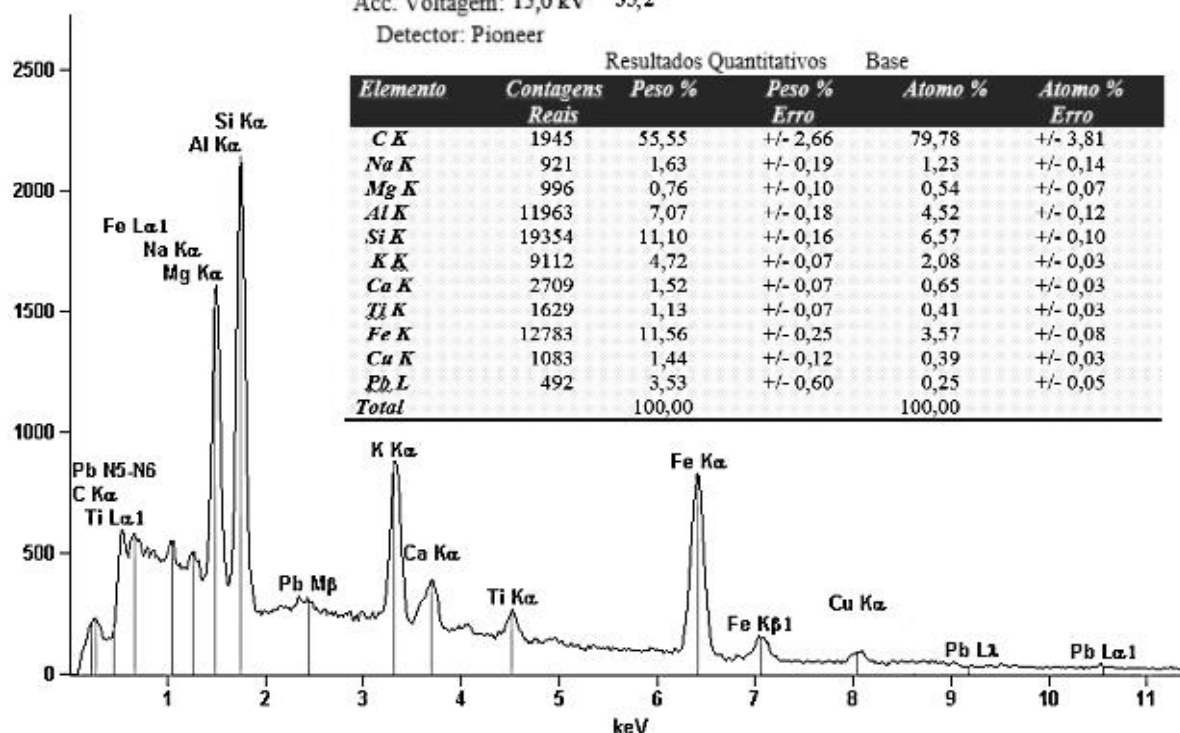
Base  
Acc. Voltagem: 15,0 kV 35,2°  
Detector: Pioneer



Espectro por EDS para a ZFA depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Zn^{2+}$  a pH 9.

Full scale counts: 2139

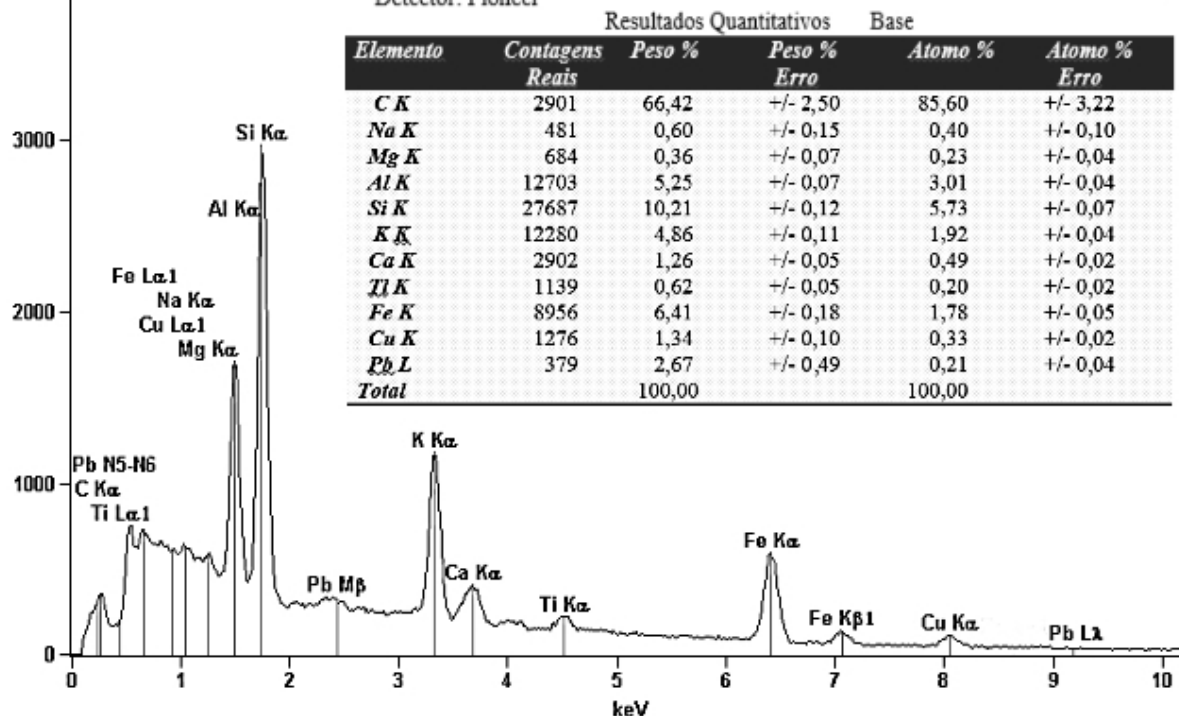
Base  
Acc. Voltagem: 15,0 kV 35,2°  
Detector: Pioneer



Espectro por EDS para a CDZFA-1 depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Pb^{2+}$  a pH 4.

Full scale counts: 2973

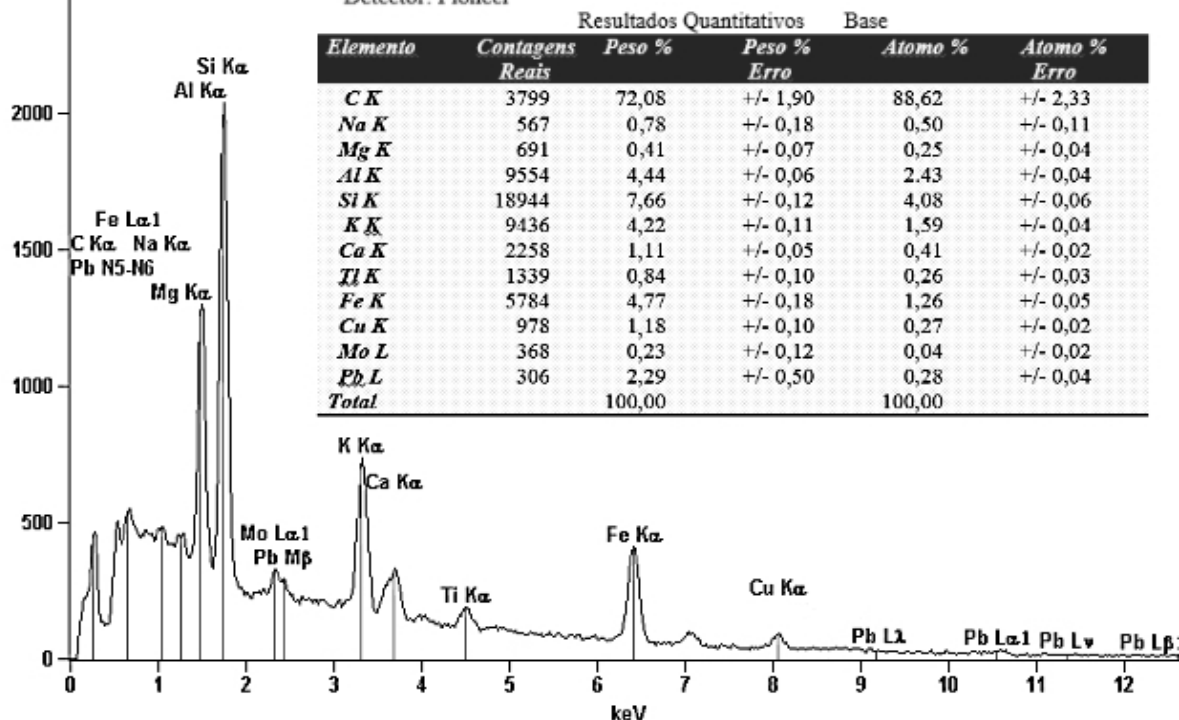
Base(3)  
Acc. Voltagem: 15,0 kV 35,2°  
Detector: Pioneer



Espectro por EDS para a CDZFA-1 depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Pb^{2+}$  a pH 7.

Full scale counts: 2036

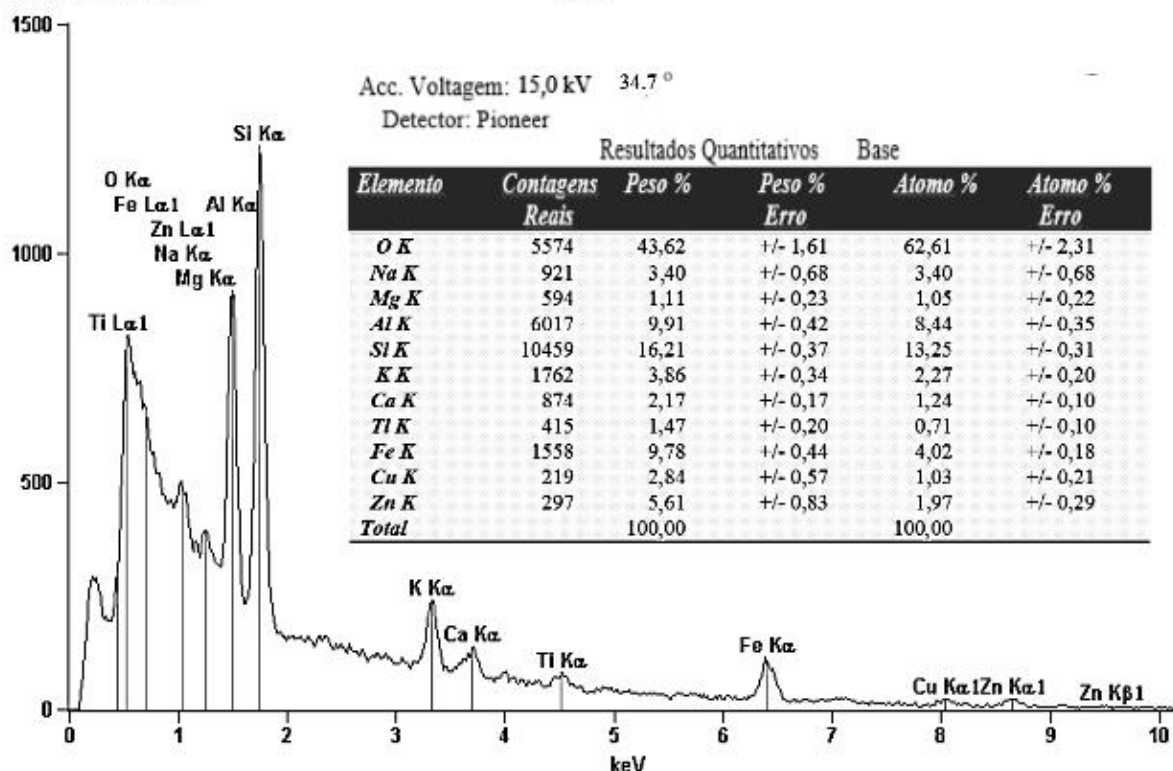
Base(1)  
Acc. Voltagem: 15,0 kV 35,2°  
Detector: Pioneer



Espectro por EDS para a CDZFA-1 depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Pb^{2+}$  a pH 9.

Full scale counts: 1233

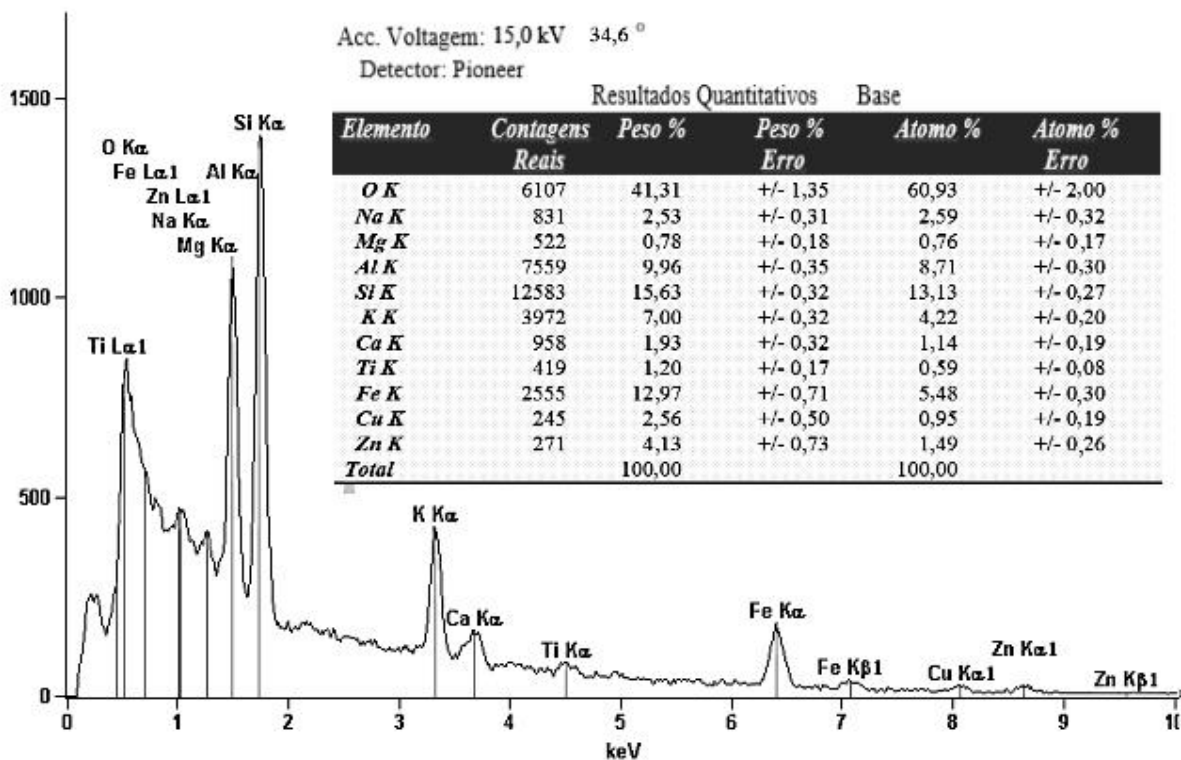
Base



Espectro por EDS do compósito CDZFA-1 depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Zn^{2+}$  a pH 4.

Full scale counts: 1405

Base

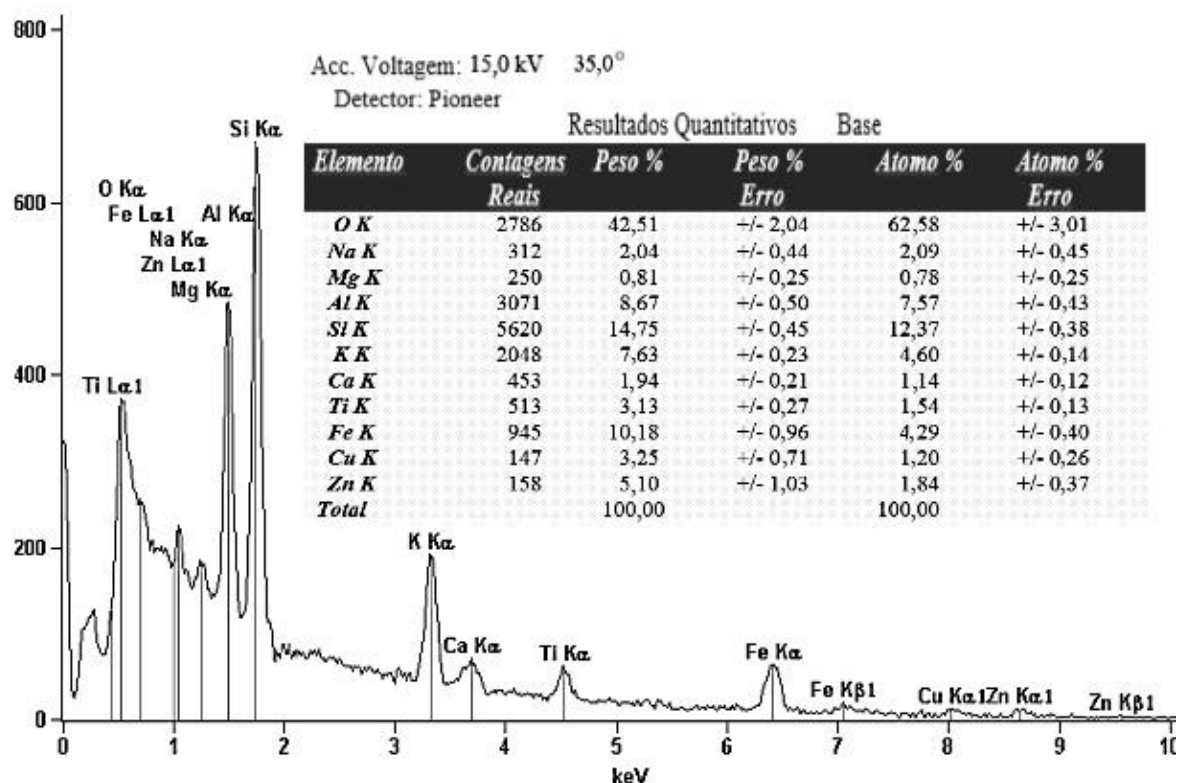


Espectro por EDS do compósito CDZFA-1 depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Zn^{2+}$  a pH 7.



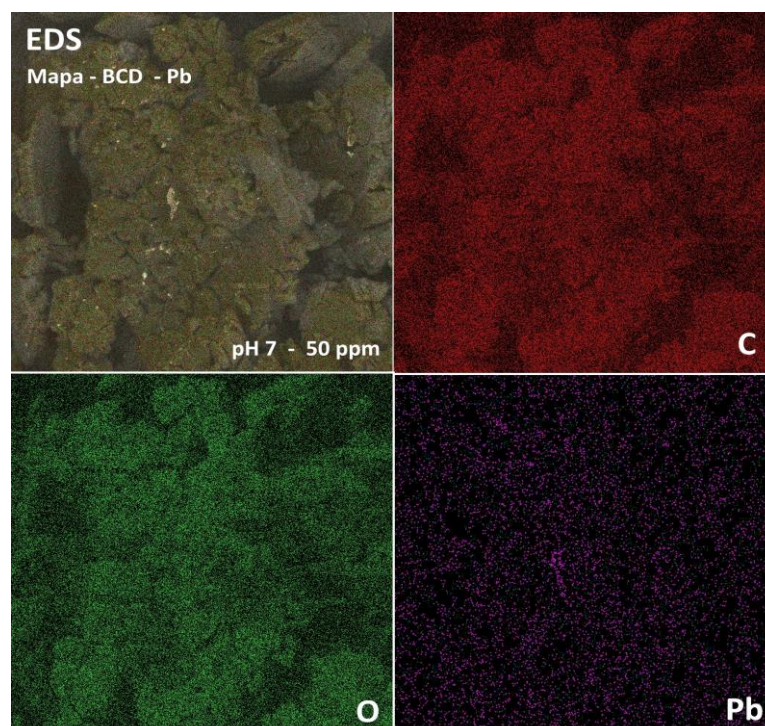
Full scale counts: 670

Base

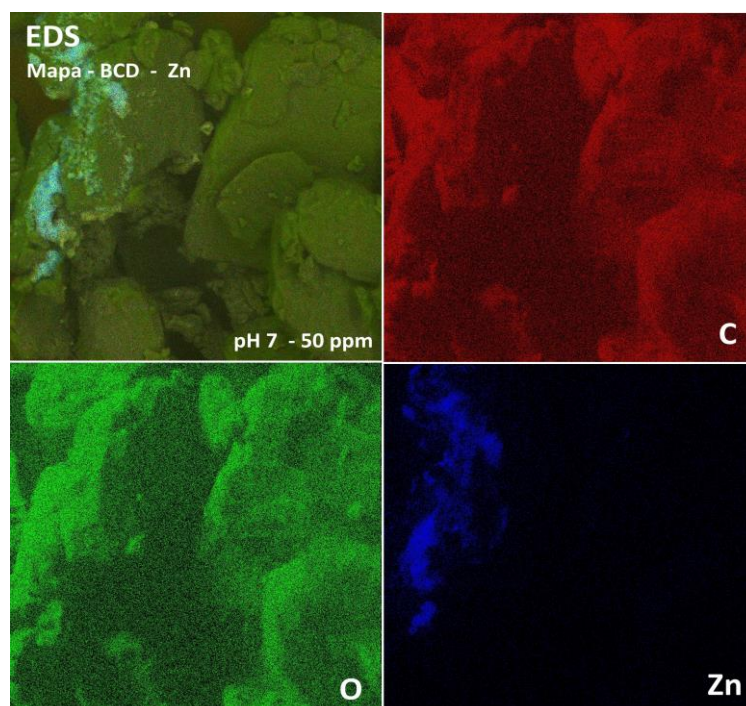


Espectro por EDS do compósito CDZFA-1 depois da remediação, em solução aquosa de 50 ppm de  $Zn^{2+}$  a pH 9.

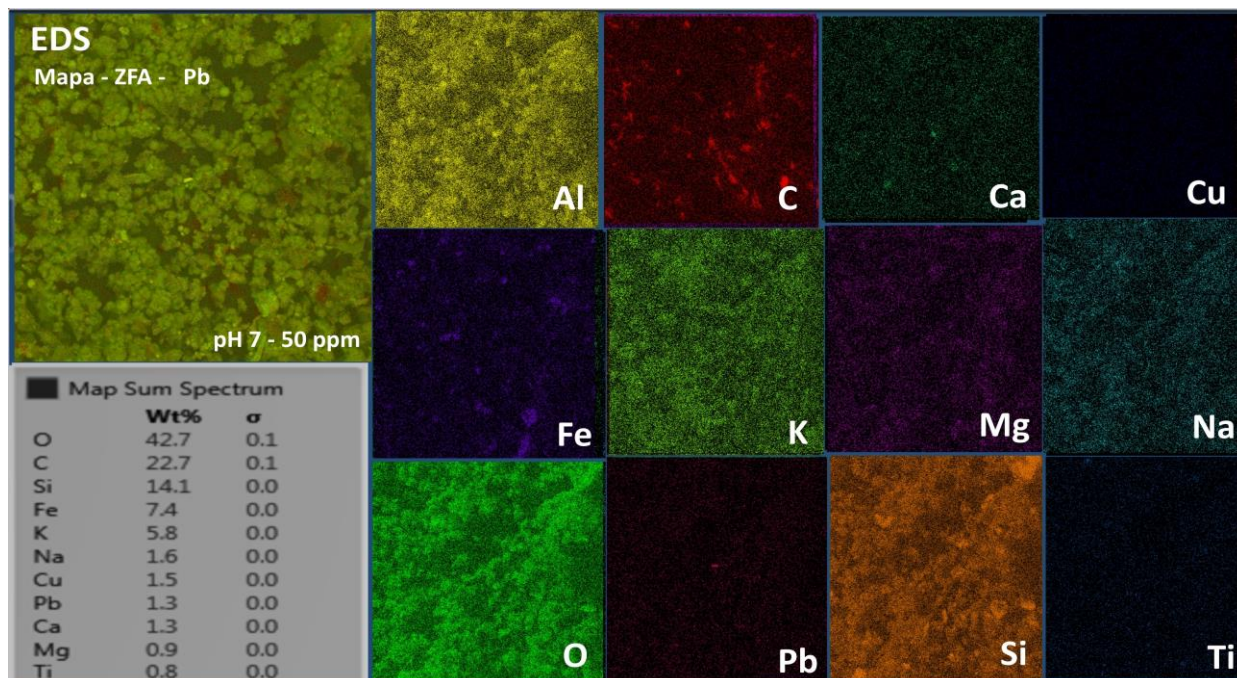
EDS – MAPA



Micrografia por MEV-EDX - Mapa, na remediação com BCD, a partir de solução em água bidestilada, em pH 7 para o íon  $Pb^{2+}$ , 50 ppm, onde: carbono C, na cor vermelha, oxigênio (O), verde e chumbo (Pb), na cor roxa.

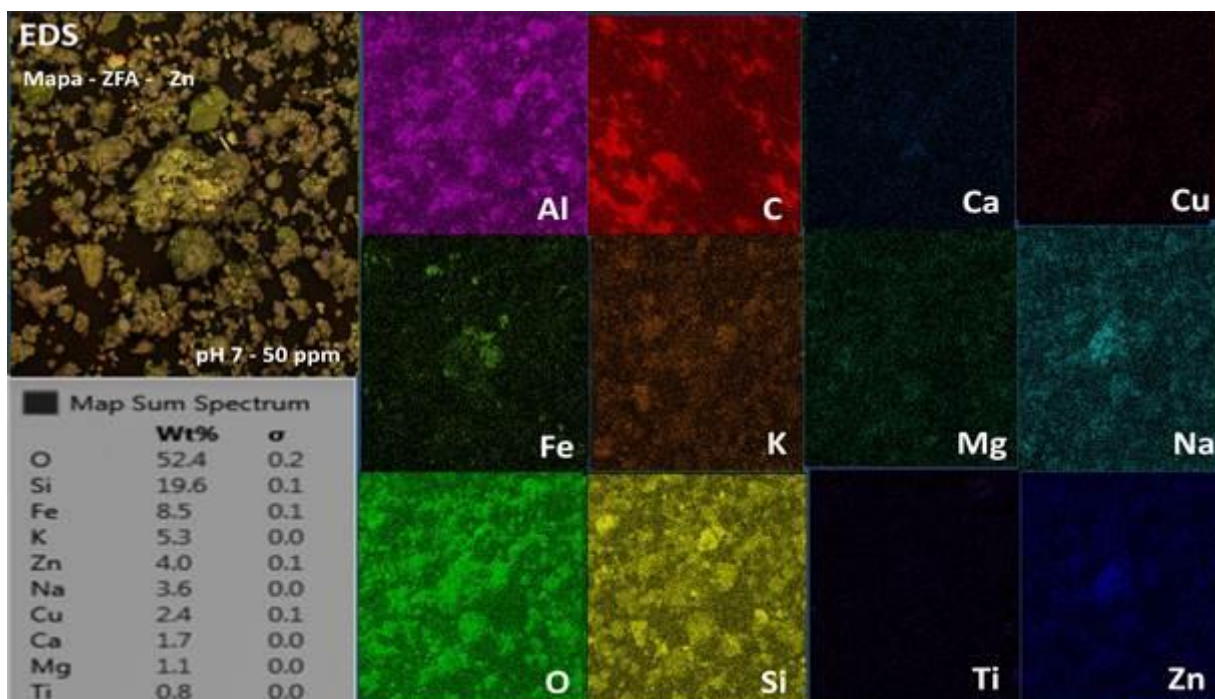


Micrografia por MEV-EDX - Mapa, na remediação em BCD, 50 ppm, a partir de solução em água bidestilada, em pH 7 para o íon  $\text{Zn}^{2+}$  onde: carbono C, na cor vermelha, oxigênio (O), verde e chumbo (Zn), na cor azul.

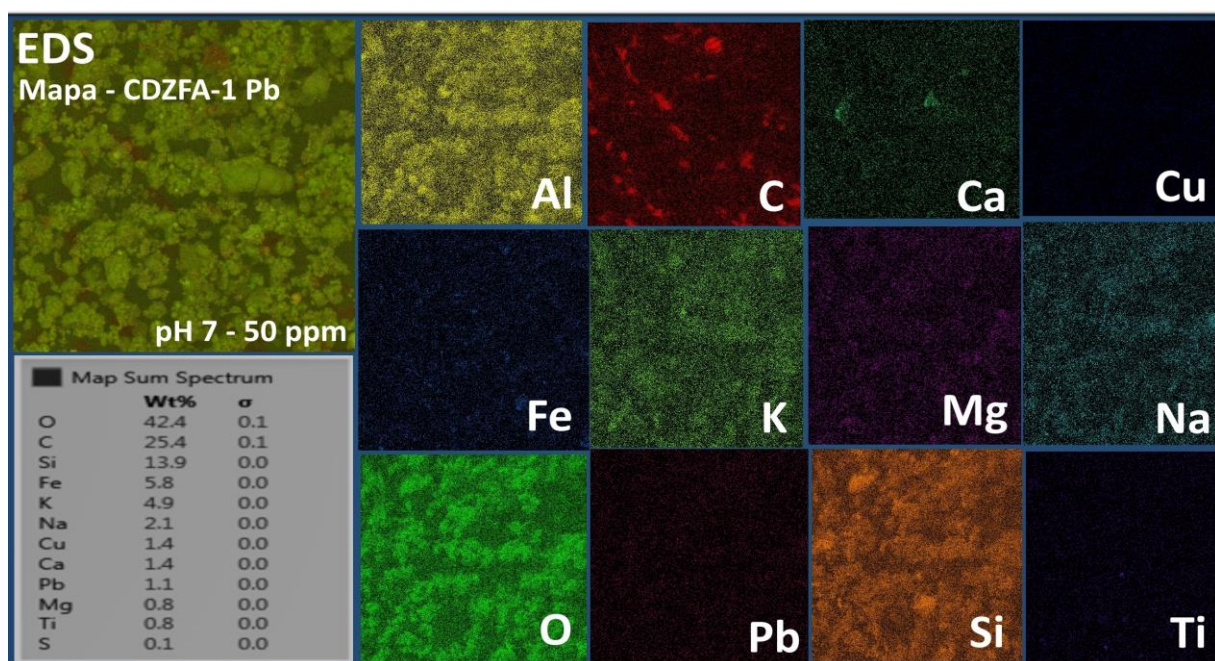


Micrografia por MEV - EDX - MAPA contendo os elementos da zeólita ZFA e o íon  $\text{Pb}^{2+}$  após a remediação, a 50 ppm, a partir de solução em água bidestilada, no pH 7.

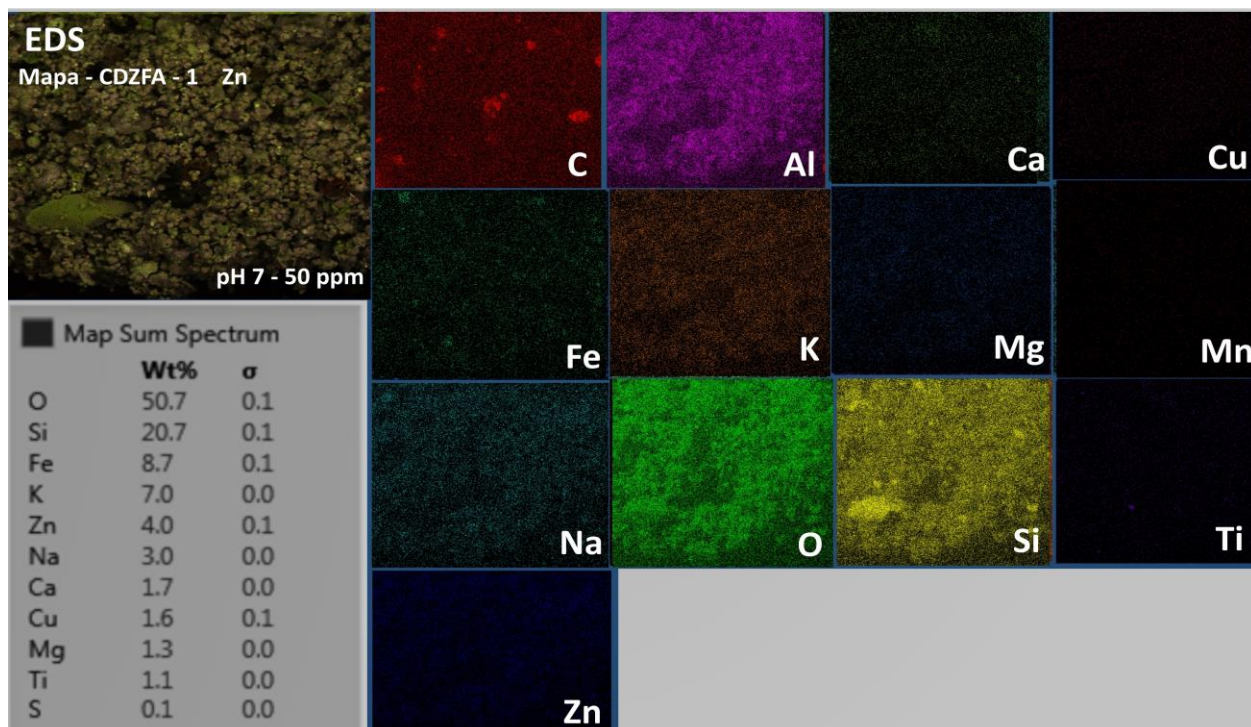




Micrografia por MEV - EDX - MAPA contendo os elementos da zeólita ZFA e o íon  $\text{Zn}^{2+}$  após a remediação, a 50 ppm, a partir de solução em água bidestilada, no pH 7.



Micrografia por MEV - EDX - MAPA contendo os elementos do composto CDZFA-1 e o íon  $\text{Pb}^{2+}$  após a remediação, a 50 ppm, a partir de solução em água bidestilada, no pH 7.



Micrografia por MEV - EDX - MAPA contendo os elementos do compósito CDZFA-1 e o íon  $Zn^{2+}$  após a remediação, 50 ppm, a partir de solução em água bidestilada, no pH 7.

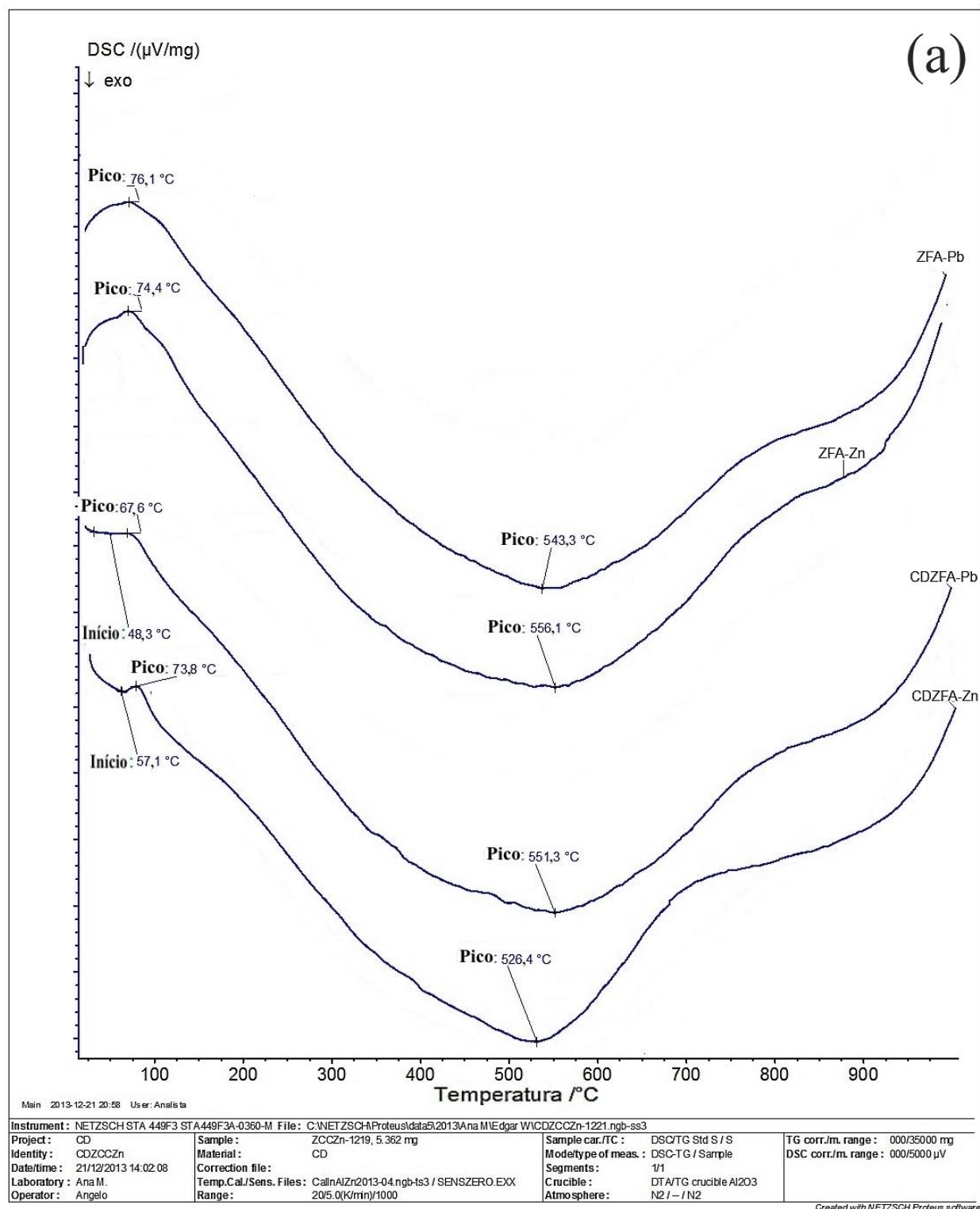
#### POTENCIAL ZETA

Os valores de potencial zeta antes e depois da adsorção íons metálicos a pH 7,5 na ZFA e CDZFA-1 (Cd e Pb 20 ppm; Zn 200 ppm)

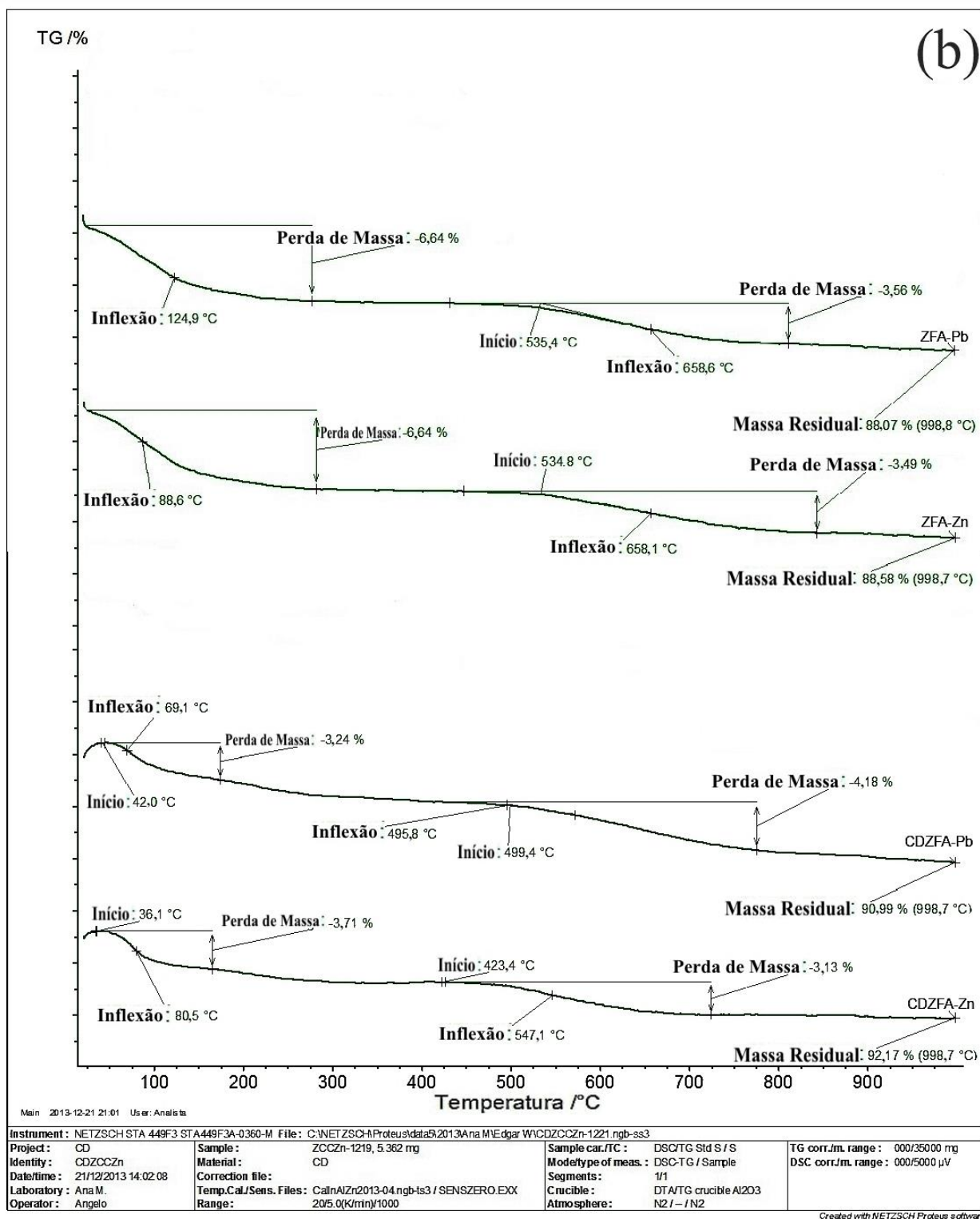
Material	Zeta potential (mV)	Material	Zeta potential (mV)
ZFA	-34.0	CDZFA	-37.1
ZFA-Pb	-40.5	CDZFA-Pb	-39.8
ZFA-Zn	-45.7	CDZFA-Zn	-39.7



## ANÁLISE TÉRMICA - TERMOGRAVIMETRIA DSC E TG



Termografia (DSC) das zeólitas ZFA e CDZFA-1 após a complexação dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

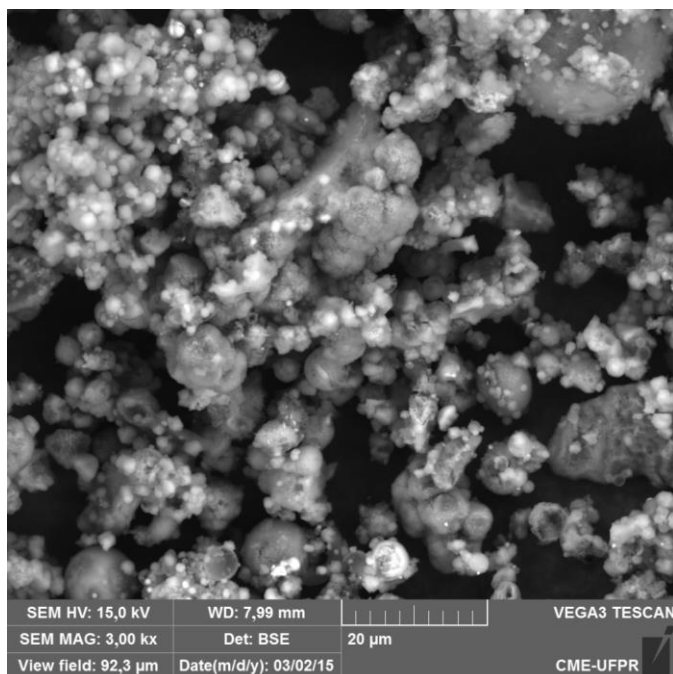


Termografia (TG) das zeólitas ZFA e CDZFA-1 após a complexação dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .

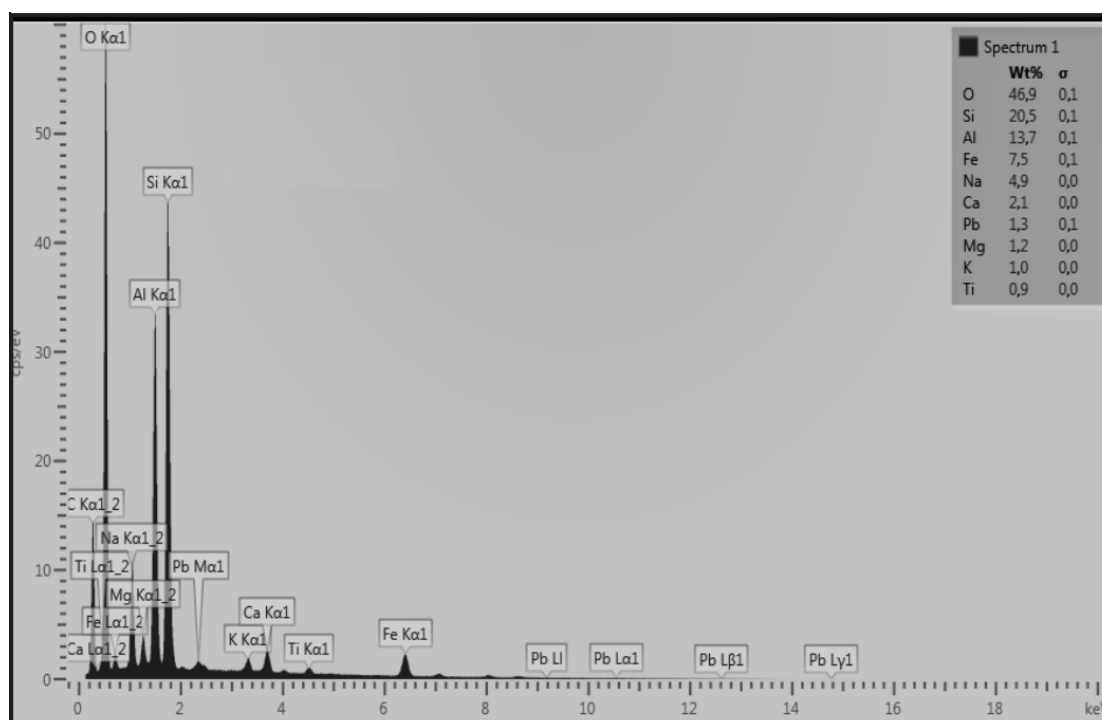
### ANEXO 3 – OUTROS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO RELATIVOS À PARTE 3

#### – ÍONS $\text{Pb}^{2+}$ E $\text{Zn}^{2+}$

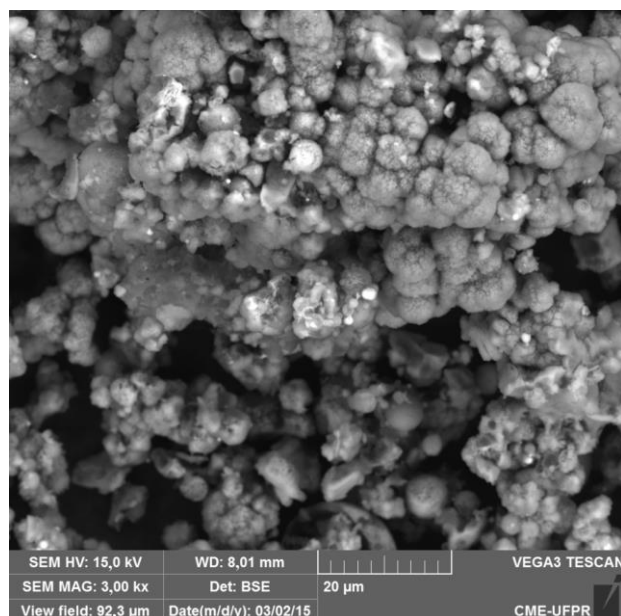
MEV / EDS



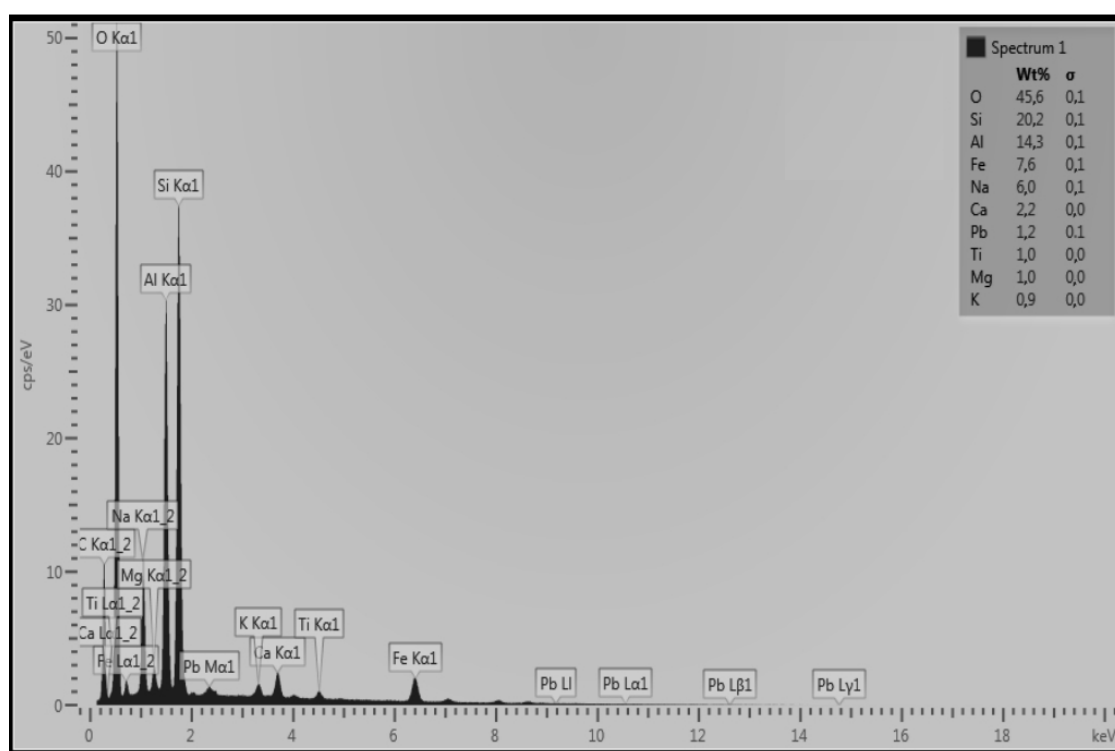
Micrografia por MEV, não metalizada, da Zeólita ZFA após a complexação com  $\text{Pb}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15,0 kV.



Espectro por EDS da Zeólita ZFA após a complexação com  $\text{Pb}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15 kV, 70 s, 34,8°.

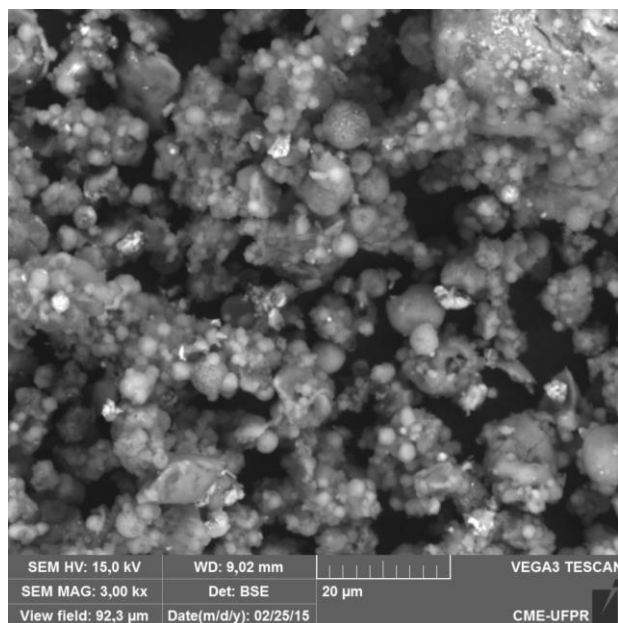


Micrografia por MV, não metalizada, do compósito CDZFA-1 após a complexação com  $Pb^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15,0 kV.

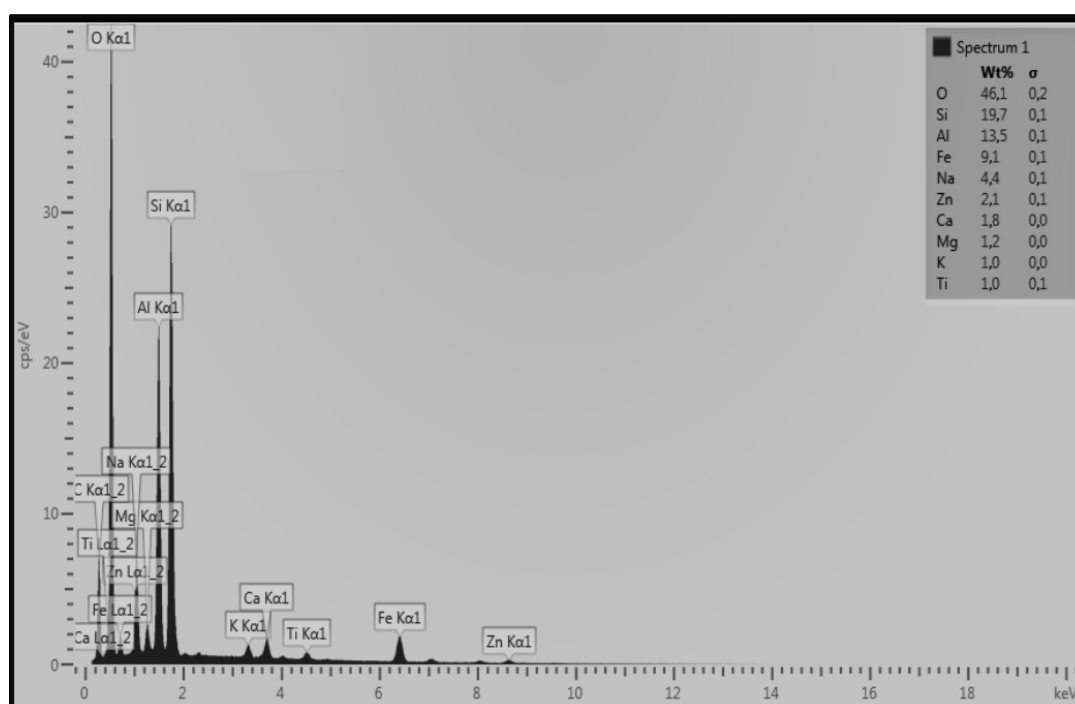


Espectro por EDS do compósito CDZFA-1 após a complexação com  $Pb^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15,0 kV, 70 s, 34,8°.

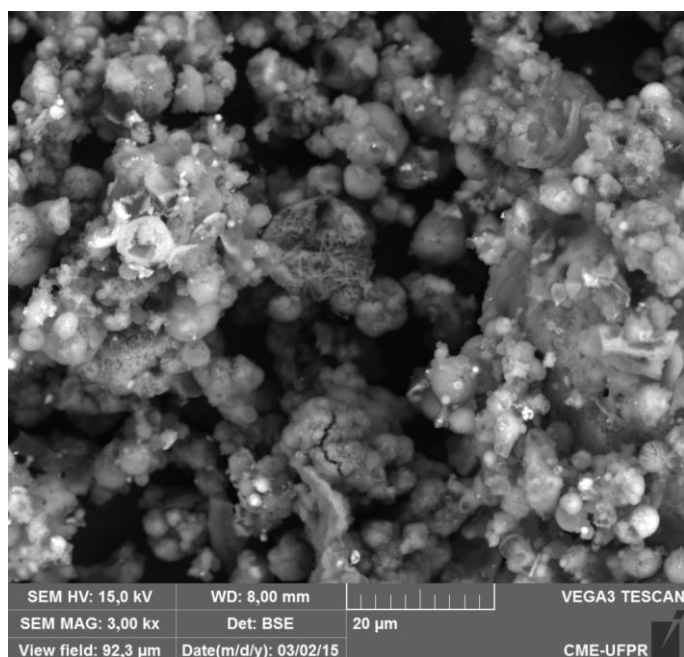




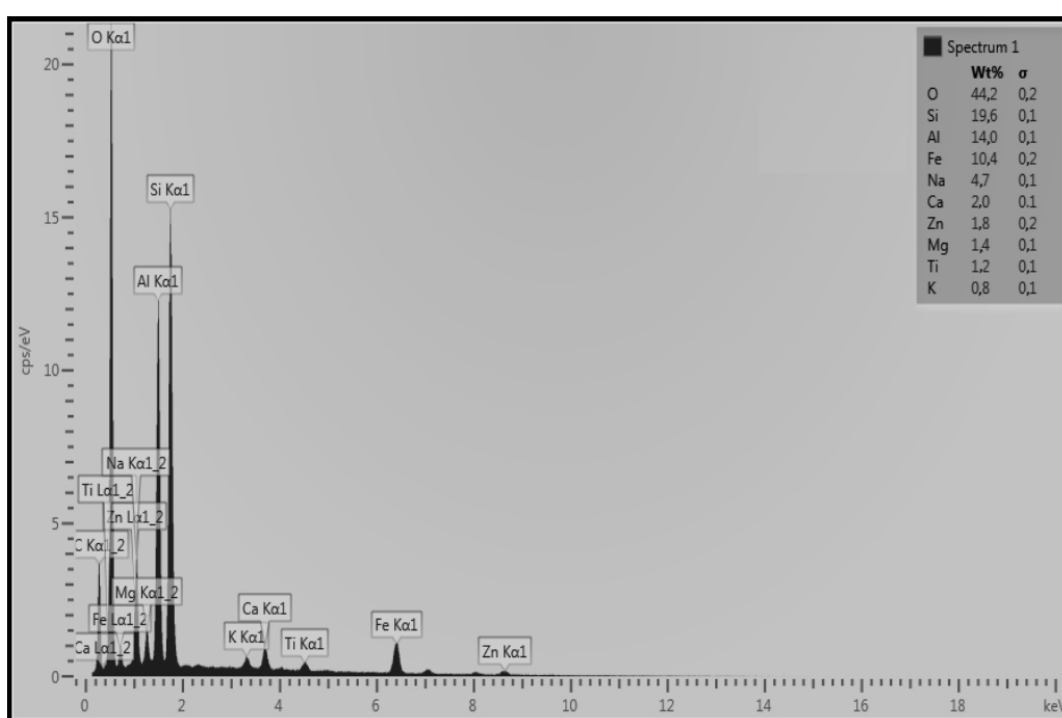
Micrografia por MEV, não metalizada, da Zeólita ZFA após a complexação com  $\text{Zn}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15,0 kV.



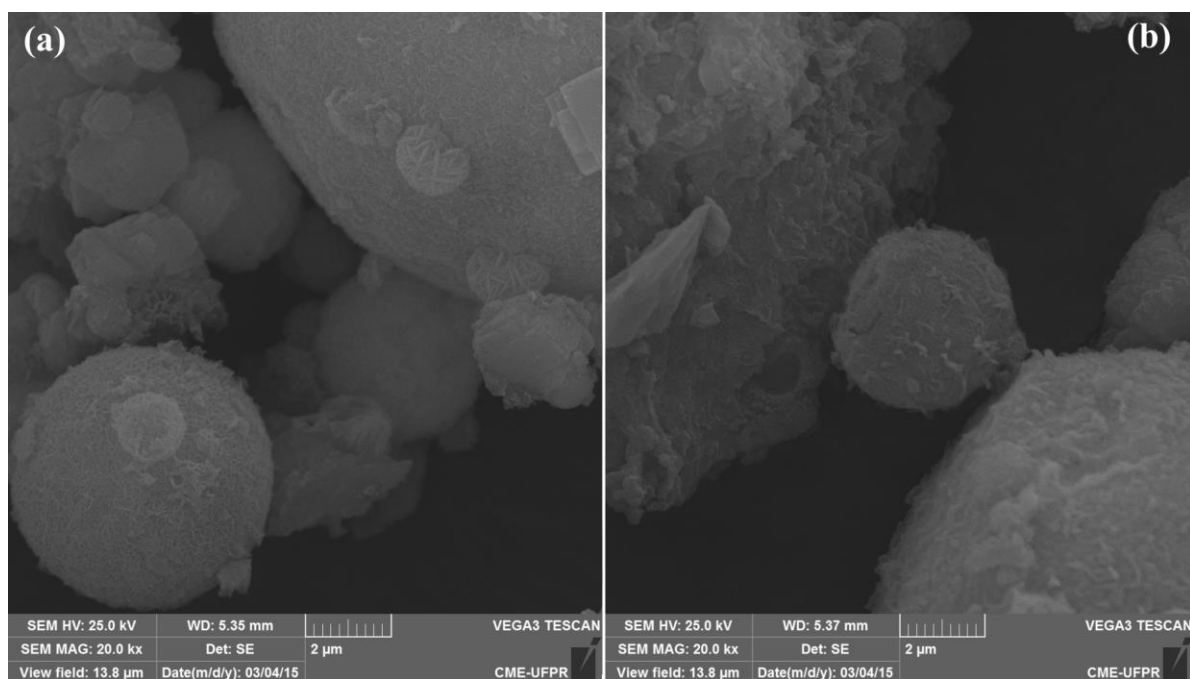
Espectros EDS da Zeólita ZFA após a complexação com  $\text{Zn}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15,0 kV. tempo 70 s - 34.4°.



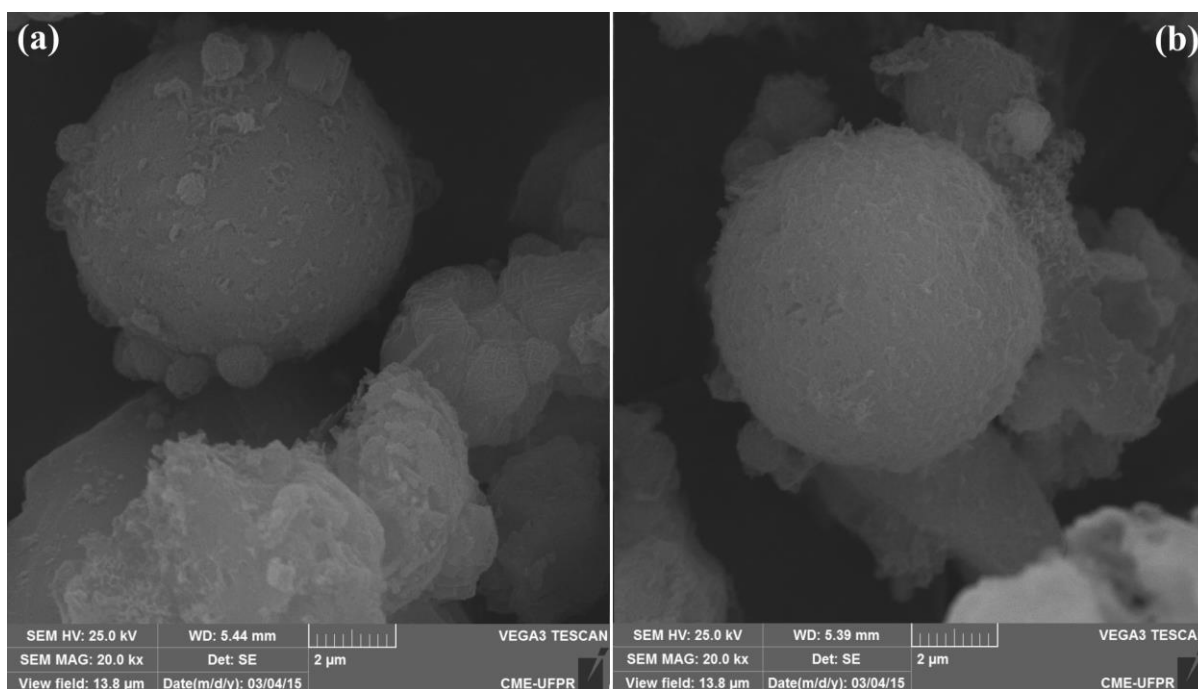
Micrografia por MEV, não metalizada, do compósito CDZFA-1 após a complexação com  $\text{Zn}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15,0 kV.



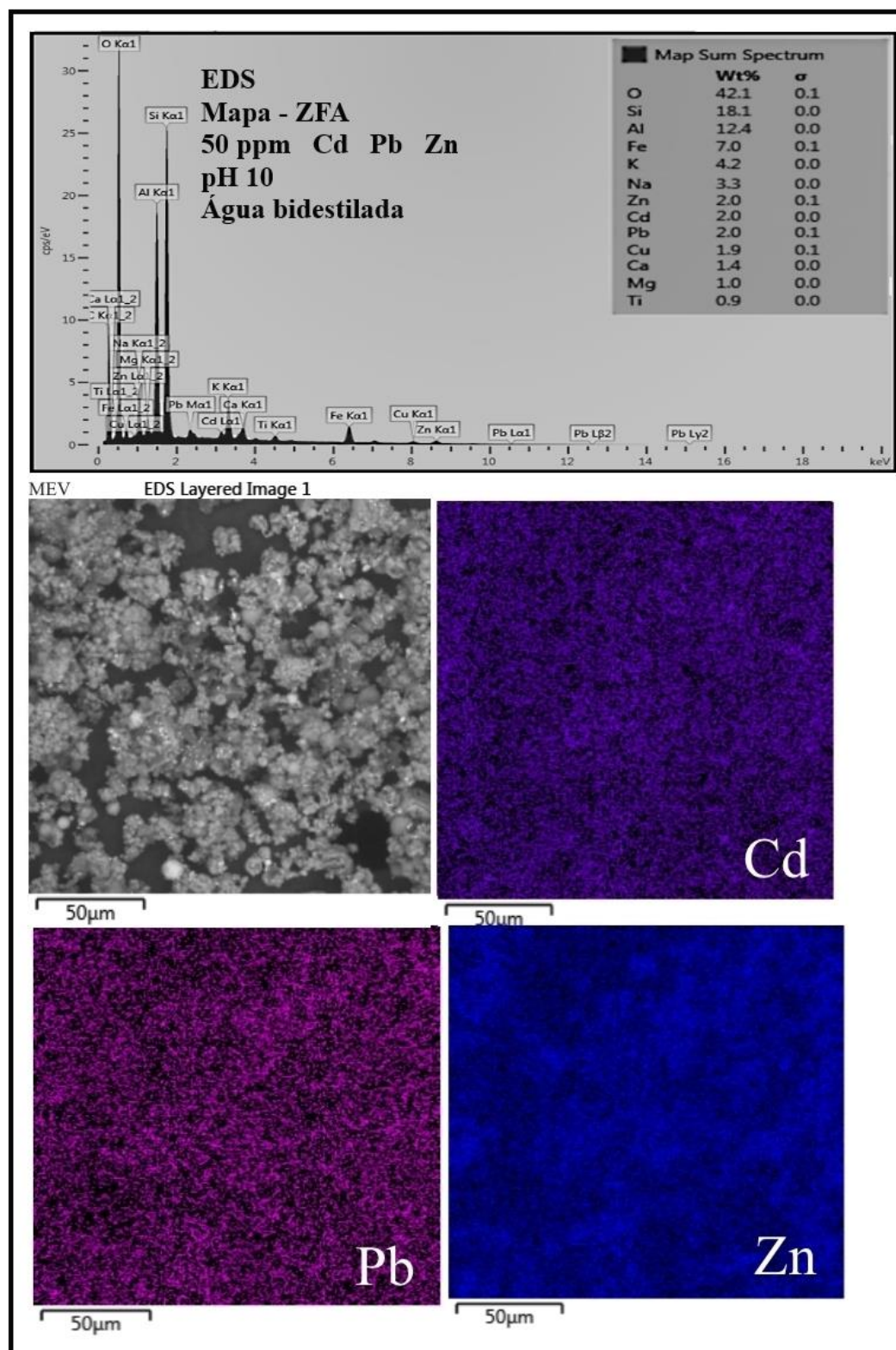
Espectro EDS do compósito CDZFA-1 após a complexação com  $\text{Pb}^{2+}$ , em água de rio, pH7, 3 kx, 15,0 kV, tempo 70 s - 34.5°.



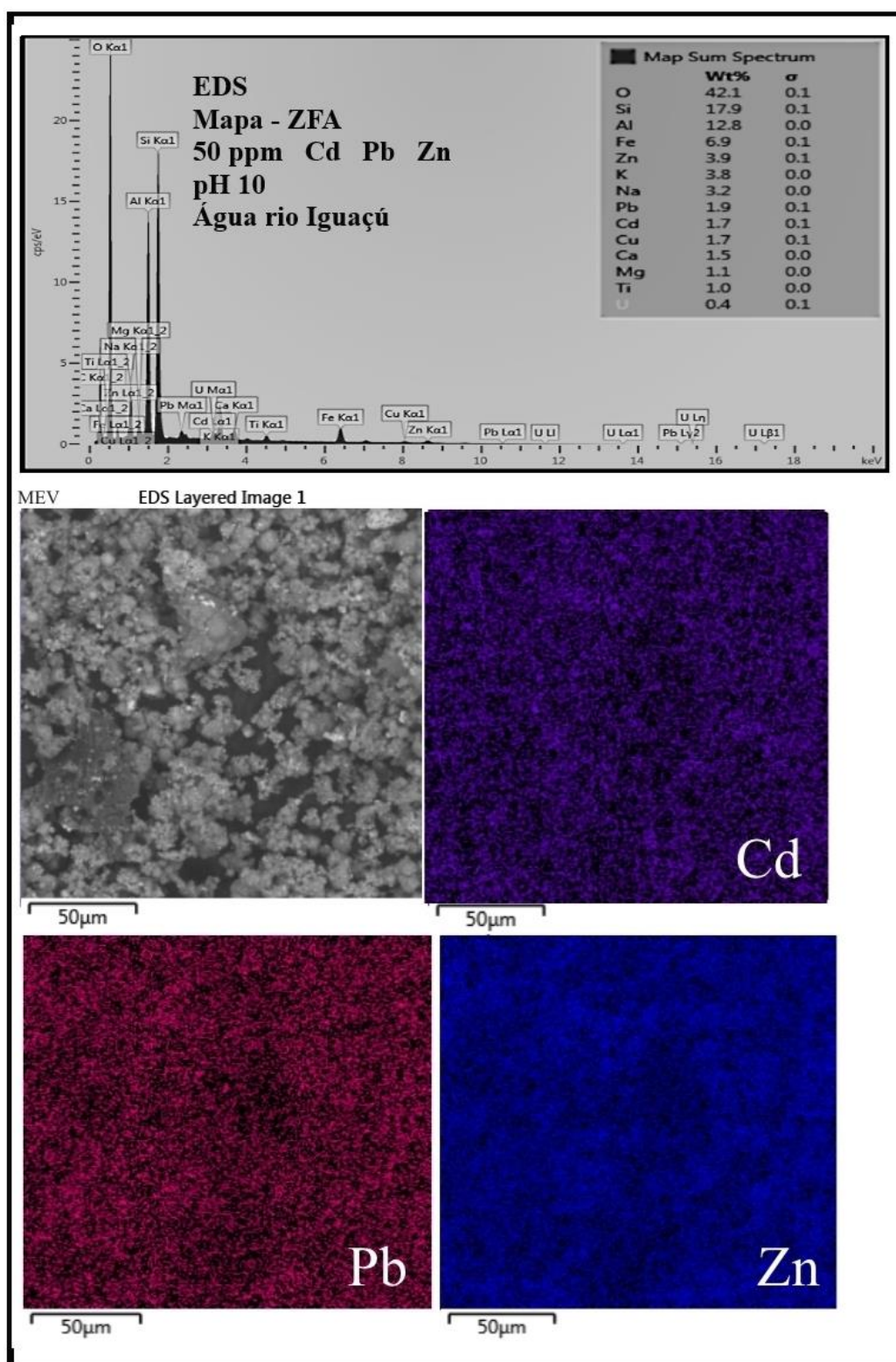
Micrografias MEV, metalizadas com ouro, das zeólitas após a complexação com  $Pb^{2+}$ , em água de rio, pH7, 20 kx, 25,0 kV: (a) ZFA (b) CDZFA-1.



Micrografias por MEV, metalizadas com ouro, da Zeólita ZFA(a) e do composto CDZFA-1(b), após a complexação com  $Zn^{2+}$ , em água de rio, pH7, 20 kx, 25,0 Kv



Espectro por EDS/mapas da zeólita ZFA após a remediação com os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pH 10 – 50 ppm em água bidestilada



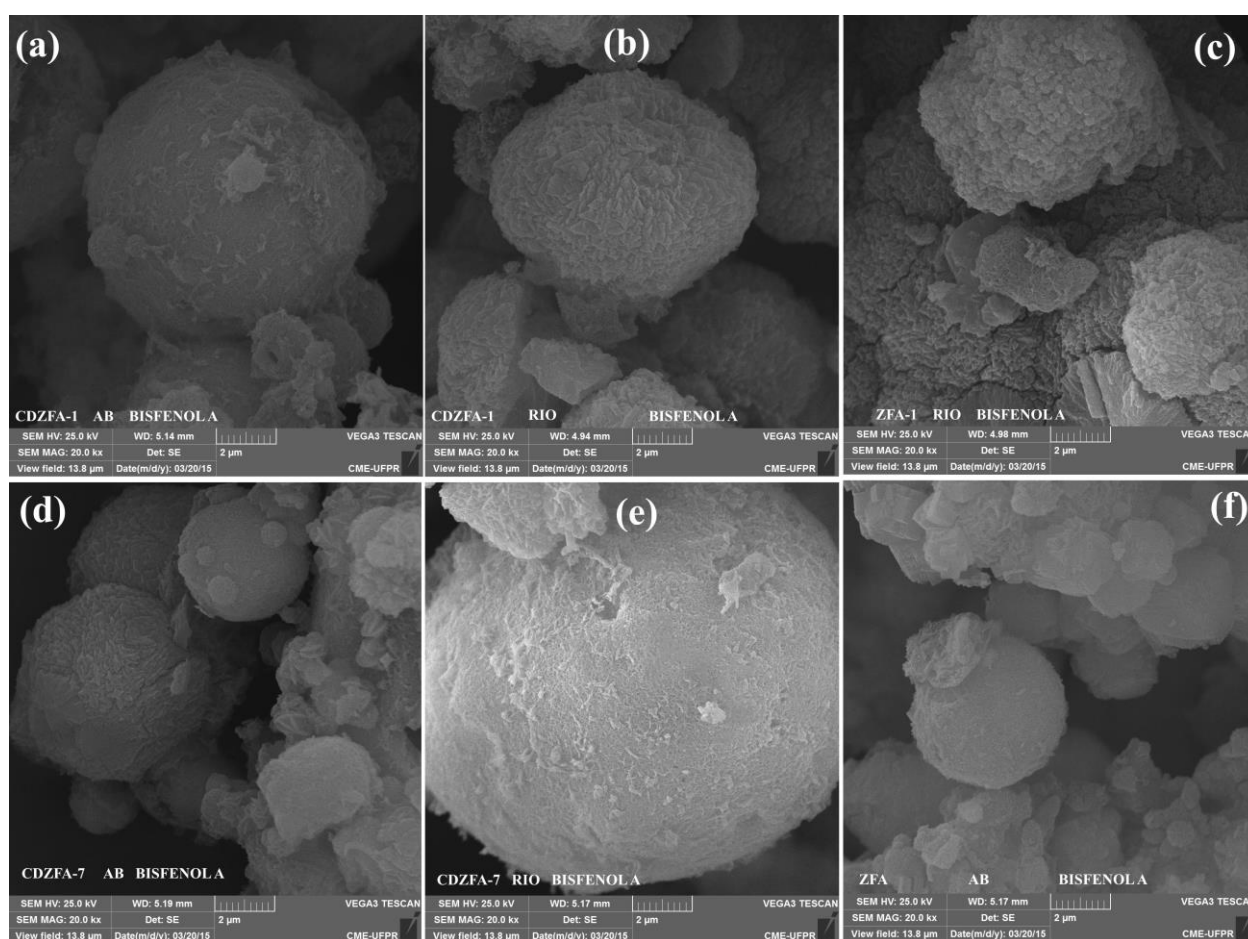
Espectro por EDS/mapas da zeólita ZFA após a remediação com os íons  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , pH 10 – 50 ppm, em água do rio Iguaçu.



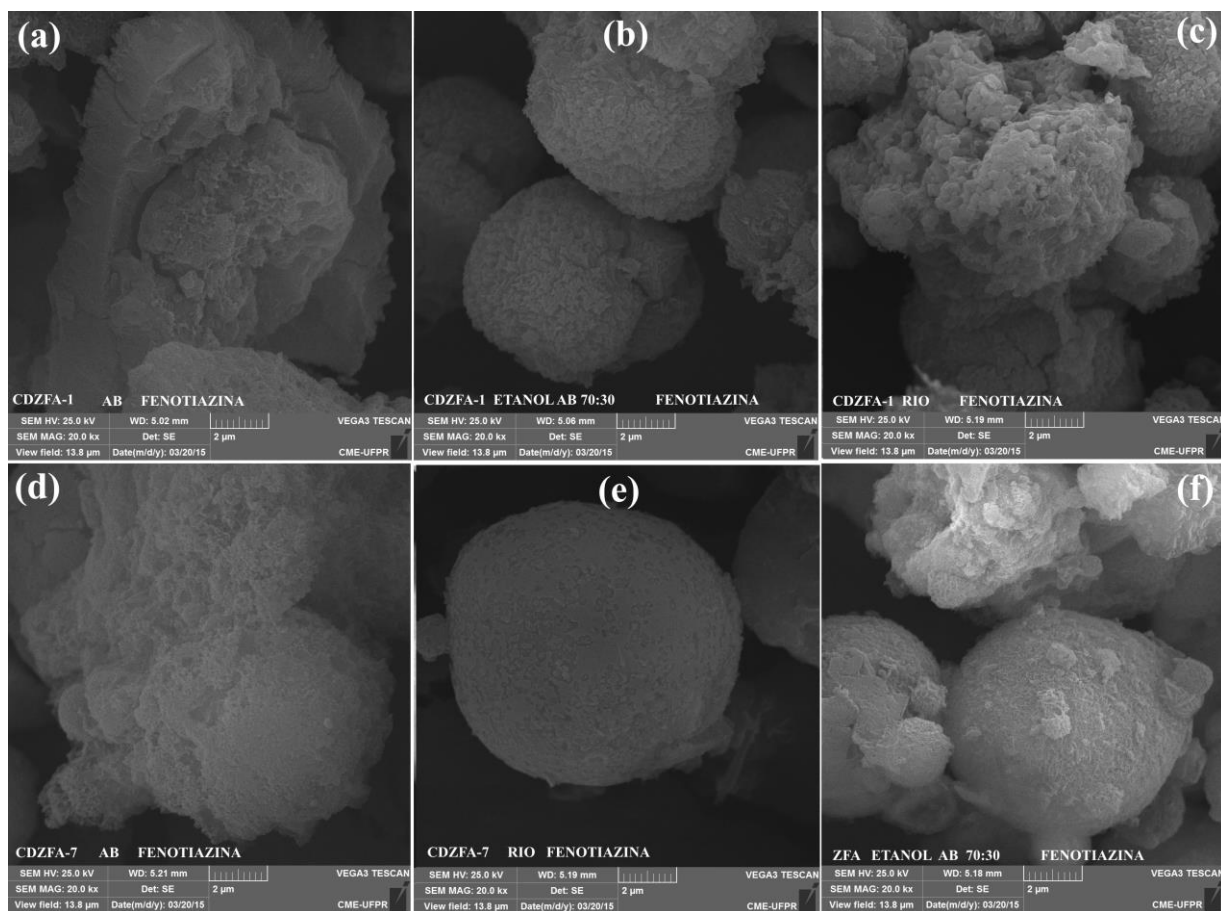
## ANEXO 4 – OUTROS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO RELATIVOS À PARTE 4 – FENOTIAZINA E BISFENOL A.

O ensaio de caracterização com MEV foi feito apenas para analisar a estrutura superficial da zeólita contendo fenotiazina e Bisfenol A, visto que não seria possível constatar a presença da fenotiazina e do Bisfenol A por micrografias.

### MEV



Micrografias MEV, metalizadas com ouro, 25 kV, 20000x, dos materiais zeolíticos após remediação do BPA: (a) compósito CDZFA-1 em água bidestilada; (b) Compósito CDZFA-1, em água do rio Iguaçu; (c) Zeólita ZFA em água do rio Iguaçu; (d) CDZFA-7, em água bidestilada; (e) Compósito CDZFA-7 em água do Rio Iguaçu; (f) Zeólita ZFA - Água bidestilada.



Micrografias MEV, metalizadas com ouro, 25 kV, 20000x , dos materiais zeolíticos após remediação da fenotiazina: (a) compósito CDZFA-1 em água bidestilada; (b) compósito CDZFA-1, em solução etanol- água bidestilada em proporção 70:30; (c) compósito CDZFA-1, em água do rio Iguaçu; (d) compósito CDZFA-7, em água bidestilada; (e) compósito CDZFA-7 em água do Rio Iguaçu; (f) zeólita ZFA em solução etanol- água bidestilada em proporção 70:30.